Designaremos as tensões dos diferentes eléctrodos em relação a um ponto de referência por

$$U_0 , U_1 , \ldots U_p , \ldots U_n , U_{n+1}$$

Designaremos as superfícies sobre as quais assentam as grelhas por

$$S_1 , S_2 , \ldots S_p , \ldots S_n$$

As tensões que deveriam ter eléctrodos sem aberturas assentes sobre estas superfícies, para reproduzir o andamento do potencial no interior do tubo na ausência de carga espacial, serão representadas por

$$U_{s_1} , U_{s_2} , \ldots U_{s_p} , \ldots U_{s_n}$$

Procuraremos, à semelhança do que fizemos para o tríodo, exprimir a tensão eficaz na superfície da primeira grelha nas tensões aplicadas aos eléctrodos do tubo. Começaremos como em -5- por determinar U_{s_1} em função das tensões aplicadas aos eléctrodos. Seguir-se-à a orientação usual [1] que consiste em considerar uma a uma cada grelha, formando com eléctrodos sem aberturas, assentes na superfície das duas grelhas adjacentes, um tríodo a que se aplicará a expressão (5-12).

Assim, para a grelha p, teremos de fazer as seguintes substituições em (5-12).

Veja-se a fig. 8

U_g por $U_p - U_{s_{p-1}}$

U_a por $U_{s_{p+1}} - U_{s_{p-1}}$

D_{ag} por $D_{p+1,p}$

D_{kg} por $D_{p-1,p}$

Usando a notação

$$\alpha_p = 1 + D_{p+1,p} + D_{p-1,p} \qquad (8\text{-}1)$$

obtemos a partir da equação (5-12) a seguinte igualdade

$$\alpha_p U_{s_p} = D_{p-1,p} U_{s_{p-1}} + U_p + D_{p+1,p} U_{s_{p+1}} \qquad (8\text{-}2)$$

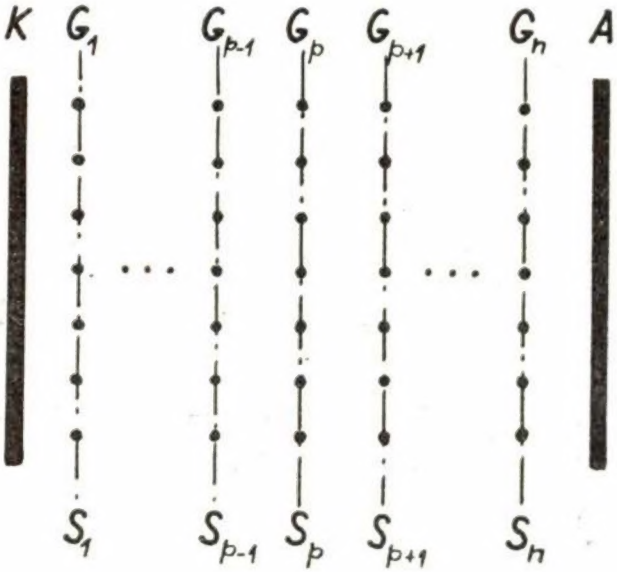


Fig. 8

Com o conjunto destas igualdades, uma para cada eléctrodo do tubo, podemos formar um sistema de equações em que as tensões U_{s_p} serão as incógnitas e as tensões U_p se consideram dadas.

$$\begin{bmatrix} U_0 \\ U_1 \\ \vdots \\ U_p \\ \vdots \\ U_n \\ U_{n+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & & & \ldots & & 0 \\ -D_{01} & \alpha_1 & -D_{21} & 0 & & \ldots & & 0 \\ & & \ldots\ldots & & & & & \\ 0 & \ldots & 0 & -D_{p-1,p} & \alpha_p & -D_{p+1,p} & 0 & \ldots & 0 \\ & & \ldots\ldots & & & & & \\ 0 & & \ldots & & 0 & -D_{n-1,n} & \alpha_n & & -D_{n+1,n} \\ 0 & & \ldots & & & 0 & 0 & & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} U_0 \\ U_{s_1} \\ \vdots \\ U_{s_p} \\ \vdots \\ U_{s_n} \\ U_{n+1} \end{bmatrix} \qquad (8\text{-}3)$$

A primeira e última equações dizem respectivamente respeito ao cátodo e ao ânodo e resumem-se a afirmar que a tensão do eléctrodo coincide com a tensão da superfície respectiva, uma vez que estes eléctrodos são já de si superfícies sem aberturas.

Precisamos agora ùnicamente de procurar o valor da incógnita U_{s_1} que corresponde à segunda coluna do determinante do sistema.

Notemos que se adicionarmos sobre esta coluna as restantes colunas do determinante, obtemos um determinante equivalente em que na segunda coluna figura a unidade em todas as linhas. Desenvolvendo o determinante pelos menores dessa coluna obtém-se o seu valor sob a seguinte forma

$$\Delta = \sum_{p=0}^{n+1} \Delta_{p1} \qquad (8\text{-}4)$$

A expressão que permite calcular a incógnita U_{s_1} será então

$$U_{s_1} = \frac{\sum_{p=0}^{n+1} U_p \, \Delta_{p1}}{\sum_{p=0}^{n+1} \Delta_{p1}} \qquad (8\text{-}5)$$

Os complementos algébricos Δ_{p1} dos elementos da segunda coluna do determinante do sistema (8-3), são portanto os «pesos» com que as diferentes tensões U_p intervém na tensão U_s.

Modificando a expressão (8-5) de modo que a tensão U_1 da primeira grelha venha com o peso unitário, para o que basta dividir ambos os termos da fracção por Δ_{11}, obtém-se

$$U_{s1} = \frac{\frac{\Delta_{01}}{\Delta_{11}} U_0 + U_1 + \sum_{p=2}^{n+1} \frac{\Delta_{p1}}{\Delta_{11}} U_p}{\frac{\Delta_{01}}{\Delta_{11}} + 1 + \sum_{p=2}^{n+1} \frac{\Delta_{p1}}{\Delta_{10}}} \qquad (8\text{-}6)$$

Se tomarmos, como fizemos no tríodo o cátodo para referência das tensões será $U_0 = 0$ e a expressão (8-6) representa a generalização para tubos com várias grelhas da expressão (5-12) para tubos com uma única grelha.

Podemos designar por «transcaptação eficaz» cada um dos cocientes do tipo

$$\frac{\Delta_{p1}}{\Delta_{11}} = D'_{p1}$$

Na tabela que se segue registam-se os valores dos complementos algébricos dos elementos da segunda coluna do determinante do sistema (8-3) para o caso do tríodo (n = 1), do tétrodo (n = 2) e do pêntodo (n = 3)

Δ_{p1}	Tríodo n = 1	Tétrodo n = 2	Pêntodo n = 3
Δ_{01}	D_{01}	$\alpha_2 D_{01}$	$(\alpha_2 \alpha_3 - D_{23} D_{32}) D_{01}$
Δ_{11}	1	α_2	$\alpha_2 \alpha_3 - D_{23} D_{32}$
Δ_{21}	D_{21}	D_{21}	$\alpha_3 D_{21}$
Δ_{31}	—	$D_{21} D_{32}$	$D_{21} D_{32}$
Δ_{41}	—	—	$D_{21} D_{32} D_{43}$

No quadro seguinte registam-se as transcaptações eficazes dos sucessivos eléctrodos.

D'_{p1}	Tríodo n = 1	Tétrodo n = 2	Pêntodo n = 3
D'_{01}	D_{01}	D_{01}	D_{01}
D'_{21}	D_{21}	$\frac{D_{21}}{\alpha_2}$	$D_{21} \frac{\alpha_3}{\alpha_2 \alpha_3 - D_{23} D_{32}} \simeq \frac{D_{21}}{\alpha_2}$
D'_{31}	—	$\frac{D_{21} D_{32}}{\alpha_2}$	$\frac{D_{21} D_{32}}{\alpha_2 \alpha_3 - D_{23} D_{32}} \simeq \frac{D_{21} D_{32}}{\alpha_2 \alpha_3}$
D'_{41}	—	—	$\frac{D_{21} D_{32} D_{43}}{\alpha_2 \alpha_3 - D_{23} D_{32}} \simeq \frac{D_{21} D_{32} D_{43}}{\alpha_2 \alpha_3}$

Os valores aproximados que são indicados neste quadro são válidos para transcaptacões bastante menores que a unidade, como é o caso normal.

O resultado encontrado para o tríodo é evidentemente trivial, a sua inclusão serve apenas para mostrar que ele surge aqui como um caso particular deste tratamento mais geral.

Deste ponto em diante a teoria é idêntica à do tríodo. Utilizando a expressão (8-6) como anteriormente utilizámos (5-12) e fazendo idên-

tico raciocínio em relação à influência da carga espacial entre o cátodo e a primeira grelha, seríamos conduzidos a uma expressão da tensão eficaz análoga a (7-2) que é a seguinte:

$$U_{ef} = \frac{U_1 + \sum_{p=2}^{n+1} D'_{p1} U_p}{1 + \sum_{p=2}^{n+1} D'_{p1} + \frac{C_\rho}{C_{ks_1}} D_{01}} \quad (8\text{-}8)$$

(Tensões referidas ao cátodo)

A tensão eficaz da superfície da primeira grelha continua portanto a ser uma função linear das tensões aplicadas aos eléctrodos.

Para aplicação aos tubos usuais é possivel simplificar consideràvelmente estas expressões pelo facto das transcaptações serem números pequenos em relação à unidade. Com efeito à medida que nos afastamos do cátodo as transcaptações eficazes dos sucessivos eléctrodos decrescem ràpidamente, podendo em geral desprezar-se a influência dos eléctrodos além da segunda grelha. Se repararmos no quadro das transcaptações, vemos que a transcaptação eficaz do terceiro eléctrodo faz intervir um produto de duas transcaptações, a transcaptação do quarto eléctrodo faz intervir um produto de três transcaptações e assim por diante. Este facto representa a blindagem electrostática cada vez mais perfeita que as sucessivas grelhas vão constituindo em torno do cátodo.

Nestas condições podemos, para um tubo com qualquer número de grelhas, resumir a expressão (8-8) com boa aproximação à seguinte forma

$$U_{ef} = \frac{U_1 + D'_{21} U_2}{1 + D'_{21} + \frac{C_\rho}{C_{ks_1}} D'_{01}} \quad (8\text{-}9)$$

onde $D'_{01} = D_{01} = D_{k1}$ é a transcapatação do cátodo através da primeira grelha e

$$D'_{21} = \frac{D_{21}}{1 + D_{32} + D_{12}} \quad (8\text{-}10)$$

é a transcaptação eficaz da segunda grelha.

Comparando com a expressão (7-12) para o tríodo, vemos que a tensão da segunda grelha toma aqui, para efeito do cálculo da corrente de emissão, o mesmo papel que a tensão anódica do tríodo. A transcaptação eficaz da segunda grelha é apenas um pouco menor que a transcaptação dum eléctrodo sem aberturas assente na mesma superfície.

Para os tubos com mais de uma grelha a tensão de comando será portanto

$$U_c = U_1 + D'_{21} U_2 \quad (8\text{-}11)$$

Trabalhando no domínio das tensões negativas na primeira grelha, terá aqui de ser a tensão da segunda grelha fortemente positiva para se obter $U_c > 0$ e consequentemente corrente de emissão.

A constante de carga espacial e a corrente de emissão são dadas por expressões idênticas às do tríodo

$$K' = \frac{K}{\left(1 + D'_{21} + \frac{C_\rho}{C_{ks_1}} D_{k1}\right)^{3/2}} \quad (8\text{-}12)$$

$$\boxed{I_e = K' U_c^{3/2}} \quad (8\text{-}13)$$

Conclui-se portanto que num tubo com mais de uma grelha, a corrente de emissão fica pràticamente determinada, só pela forma e dimensões do cátodo e das duas primeiras grelhas.

BIBLIOGRAFIA

[1] M. J. O. Strutt «Elektronenröhren», Springer Verlag 1957.

[2] H. G. Möller «Die Physikalischen Grundlagen der Hochfrequenztechnik», Springer Verlag 1955.

[3] W. G. Dow «Fundamentals of Engineering Electronics», John Wiley & Sons 2.ª Edição 1952.

[4] E. B. Moullin «On the Amplification Factor of a Triode» Proceedings of the I. E. E. Part C, Março de 1957 pág. 222-232.

[5] H. Barkhausen «Lehrbuch der Electronenröhren», Hirzel Verlag 1.º Volume 8.ª Edição 1958.

[6] H. Rothe e W. Kleen «Grundlagen und Kennlinien der Elektronenröhren», Akademische Verlagsgesellschaft 1940.

[7] T. S. Gray «Applied Electronics», John Wiley & Sons 2.ª Edição 1953 (4.ª Reimpressão 1956).

[8] K. R. Spangenberg «Vacuum Tubes», McGraw-Hill Book Company 1.ª Edição 1948.

APÊNDICE I

Fórmulas para a constante de carga espacial e para as transcaptações

Neste apêndice estão coligidas algumas fórmulas básicas que permitem relacionar os parâmetros que intervieram na teoria com as dimensões dos eléctrodos do tubo.

Os números dentro dos parêntesis rectos [ ] referem-se ao índice bibliográfico do final do texto, como anteriormente. Nos locais indicados pode encontrar-se a dedução das fórmulas citadas bem como informação adicional mais pormenorizada sobre o seu emprego.

As fórmulas citadas referem-se a eléctrodos planos ou a eléctrodos cilíndricos com o cátodo interior segundo se indica.

I — Constante de carga espacial do díodo.

Eléctrodos planos (Fig. A-1)

Fórmula teórica:

$$k = \left(\frac{4}{9}\,\varepsilon_0 \sqrt{\frac{2\,q}{m}}\right)\frac{F}{d^2} \qquad (1)$$

Numèricamente:

$$K = (2{,}33.10^{-6})\,\frac{F}{d^2}\quad AV^{-3/2} \qquad (1')$$

Literatura: [1]; [2]; [3]; [5]; [6]; [7]; [8].

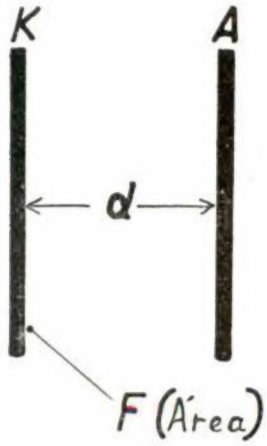


Fig. A-1

Eléctrodos cilíndricos (Fig. A-2)

Fórmula teórica:

$$K = \left(2\pi\,\frac{4}{9}\,\varepsilon_0 \sqrt{\frac{2\,q}{m}}\right)\frac{l}{r_a\,\beta^2} \qquad (2)$$

Numèricamente:

$$K = (14{,}65.10^{-6})\,\frac{l}{r_a\,\beta^2}\quad A\,V^{-3/2} \qquad (2')$$

l — Comprimento dos eléctrodos segundo o eixo

β — Número adimensional função de $\frac{r_a}{r_k}$

Literatura: [1]; [3]; [5]; [8].

O número β pode ser obtido pelo desenvolvimento em série

$$\beta = \xi - \frac{2}{5}\,\xi^2 + \frac{11}{120}\,\xi^3 - \frac{47}{3300}\,\xi^4 + \ldots$$

onde

$$\xi = \log_\varepsilon \frac{r_a}{r_k}$$

Literatura: [1]; [3]; [6]; [7]; [8].

Existem tabelas na literatura em: [3]; [5]; [7]; [8].

Existem também gráficos: [1]; [3]; [6]; [8];

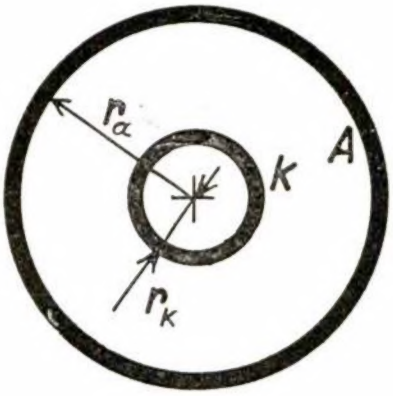
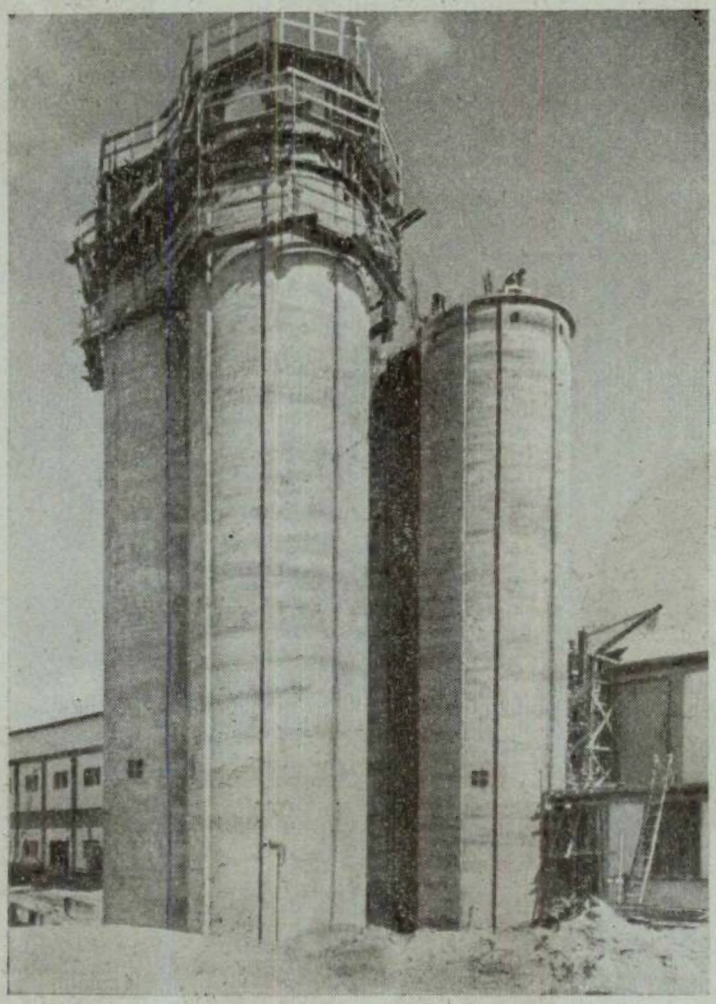


Fig. A-2

BATERIA DE 12 SILOS

2.500.000 Kg.

para a Fábrica de Descasque de Arroz da Cooperativa T. P. A. do Vale do Sorraia



BATERIA DE 12 SILOS CILÍNDRICOS — ALTURA TOTAL: 27,60 M
Construção iniciada em 19/Mar/62 — Fot. dos 6 primeiros silos em 28/Ab./62

PROJECTO E CONSTRUÇÃO DE

AGRO-MECÂNICA, LDA.

Rua Rodrigo da Fonseca, 62, r/c Dt.º — LISBOA 1

Licenciados em exclusivo para o emprego dos moldes deslizantes sistema
«SIEMCRETE»
Assistência técnica de SIEMENS - BAUUNION G. m. b. H. (Munique)

Silicones WACKER

produtos preciosos da química do silício

Fornecemos, para diversas possibilidades de aplicação em laboratórios, em departamentos de ensaio e em empresas industriais:

Óleos Silicone

por exemplo: para sistemas hidráulicos, como desmoldantes na transformação de plásticos, como meios de transmissão de calor

Pastas Silicone

por exemplo: para desmoldagem, como produtos de isolamento eléctrico

Lubrificantes Silicone

para mancais de esferas e mancais de rolos, a altas e baixas temperaturas

Antiespumantes Silicone

para tirar a espuma de sistemas aquosos e não aquosos

Produtos de Impregnação Silicone

para couro, alvenaria, papel e têxteis

Resinas Silicone

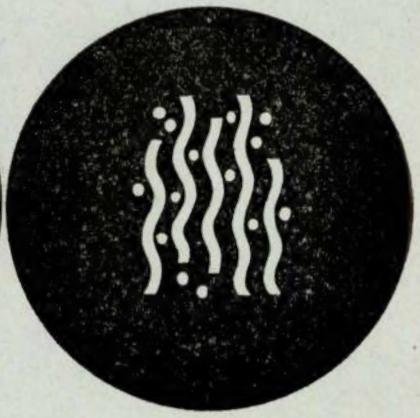
por exemplo: para pinturas resistentes a alta temperatura, para combinações com matérias primas orgânicas para vernizes; como vernizes para isolamento eléctrico para a Classe de Isolamento H

Cauchu Silicone

vulcanizável a quente, para peças moldadas e injectadas, tais como: vedações, mangueiras, cabos e condutas, etc.

Cauchu Silicone

vulcanizável a frio, para a fabricação de formas de vazamento elásticas; como material de vedação elástico; material de embutir para ligações e instrumentos eléctricos sensíveis



Os Silicones Wacker são:

- resistentes à temperatura na zona de −60° até + 250°C
- altamente hidrófogos
- resistentes ao envelhecimento, às intempéries e ao ozono
- repelentes às colas

e distinguem-se pelas suas boas propriedades eléctricas.

Mais informações e folhetos são enviados a pedido.

WACKER-CHEMIE GMBH MÜNCHEN
(Alemanha)

WACKER

Representantes Gerais em Portugal
QUÍMICA HOECHST, LIMITADA
Rua Sá Da Bandeira, 651-1° · Porto

Representantes Gerais no Brasil
HOECHST DO BRASIL
Química e Farmaceutica S.A
Rua Sá Freire, 58 · Rio de Janeiro

S 2061

Pode calcular-se por aproximação nos seguintes domínios:

a) Para $1 \leqslant \frac{r_a}{r_k} \leqslant 2$ é $\beta^2 \simeq \left(1 - \frac{r_k}{r_a}\right)^2$

Dentro deste domínio a constante de carga espacial pode calcular-se pela fórmula

$$K = (2{,}33 \,.\, 10^{-6}) \frac{F_a}{d^2} \quad AV^{-\frac{3}{2}} \qquad (3)$$

Onde $d = r_a - r_k$ é a distância ânodo-cátodo. e $F_a = 2\pi r_a l$ é a área do ânodo.

Este resultado é equivalente a aplicar a fórmula dos eléctrodos planos (1') aos eléctrodos cilíndricos, ignorando portanto a curvatura. O erro é por excesso e atinge para $\frac{r_a}{r_k} = 2$ cerca de 9 %.

Literatura: [1]; [5]; [6].

b) Para $\frac{r_a}{r_k} >> 1$ vem $\beta^2 \rightarrow 1$

A constante de carga espacial pode então calcular-se pela expressão (2') sem o β^2 isto é:

$$K = (14{,}65 \times 10^{-6}) \frac{l}{r_a} \quad AV^{-\frac{3}{2}} \qquad (4)$$

Esta fórmula é aplicável quando o cátodo é um filamento muito fino. Chama-se a atenção para o facto de K não depender do raio do cátodo.

Neste domínio também se pode representar a constante K pela expressão (3) onde

$$d = r_a - r_k = r_a \left(1 - \frac{r_k}{r_a}\right) \simeq r_a$$

continua a representar a distância do ânodo ao cátodo visto que $\frac{r_a}{r_k} >> 1$. De facto a expressão (3) pode ser empregada, dentro de certa aproximação, para qualquer valor da relação $\frac{r_a}{r_k}$. O erro desaparece nos extremos que correspondem ao caso da alínea *a*) e *b*), nunca excedendo 17 % [5] para valores intermédios da relação $\frac{r_a}{r_k}$. Portanto, tal como para os eléctrodos planos é a área do ânodo e a distância ao cátodo que fundamentalmente determinam a constante de carga espacial.

2 — A relação $\frac{C_p}{C}$ dum diodo

Eléctrodos planos $\frac{C_p}{C} = \frac{4}{3}$

Literatura: [3]; [5]; [6].

Eléctrodos cilíndricos $\frac{C_p}{C} = \frac{2}{3} \log_\varepsilon \frac{r_a}{r_k}$

para $\frac{r_a}{r_k} >> 1$

Literatura: [3]; [6].

3 — As transcaptações D_{ag} e D_{kg}

Em virtude das definições (5-11) temos que

$$D_{kg} = D_{ag} \frac{C_{gk}}{C_{ag}}$$

Em consequência da relação (5-10') virá que

$$D_{kg} = D_{ag} \frac{C_{ks}}{C_{as}}$$

As capacidades C_{ks} e C_{as} são capacidades entre eléctrodos sem aberturas coincidindo com o cátodo, a grelha e o ânodo.

Para eléctrodos planos a expressão da capacidade é

$$C = \varepsilon_o \frac{F}{d}$$

portanto teremos

$$D_{kg} = D_{ag} \frac{d_a}{d_k}$$

(Veja-se a Fig. A-3)

Para eléctrodos cilíndricos a expressão da capacidade é

$$C = \varepsilon_o \frac{2\pi}{\log_\varepsilon \frac{r_2}{r_1}} \quad r_2 > r_1$$

e portanto teremos

$$D_{kg} = D_{ag} \frac{\log_\varepsilon \frac{r_a}{r_g}}{\log_\varepsilon \frac{r_g}{r_k}}$$

(Veja-se a fig. A-5)

Bastará portanto ter fórmulas que nos dêm uma das transcapatações por exemplo D_{ag}.

Eléctrodos planos: Fig. A-3

Fórmula de Ollendorff

Válida para $c < s << d_a$

$$D_{ag} = \frac{\log_\varepsilon \frac{s}{2\pi c} + \left(\frac{\pi c}{s}\right)^2}{\frac{2\pi d_a}{s} - 2\left(\frac{\pi c}{s}\right)^2} \qquad (5)$$

Literatura: [1]; [6] (com o respectivo gráfico)

Fórmula de Schottky

Válida para: $c << s << d_a$

$$D_{ag} = \frac{s}{2\pi d_a} \log_\varepsilon \frac{s}{2\pi c} \qquad (6)$$

Literatura: [2]; [5]; [6].

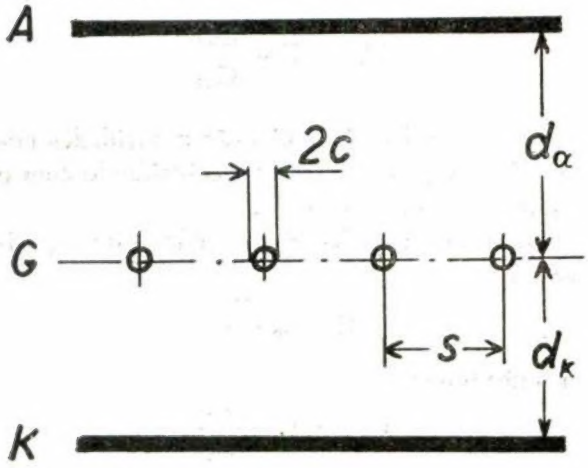


Fig. A-3

Eléctrodos cilíndricos: Figs. A-4 e A-5.

Válida para: $c << s << r_g$ ou r_a

$$D_{ag} = \frac{s}{2\pi r_g \log_\varepsilon \frac{r_a}{r_g}} \log_\varepsilon \frac{s}{2\pi c} \qquad (7)$$

Lituratura: [1]; [2]; [6].

Esta fórmula é aplicável tanto a uma grelha constituída por anéis circulares coaxiais igualmente distanciados ao longo do eixo do tubo, fig. A-5, como a uma grelha formada por fios paralelos ao eixo do tubo, igualmente distanciados ao longo da superfície de grelha, fig. A-4.

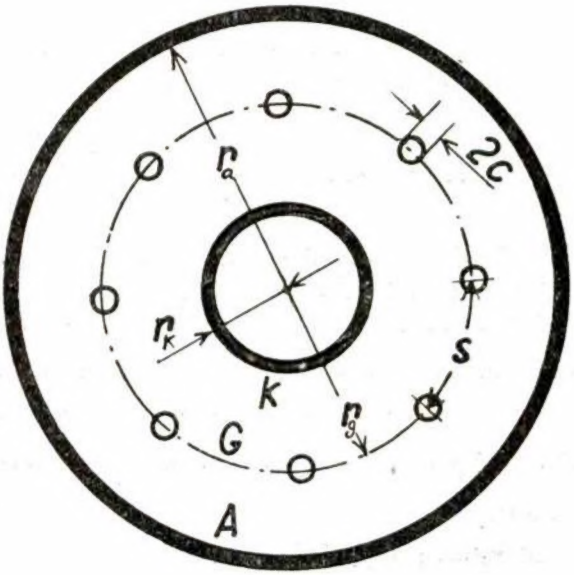


Fig: A-4

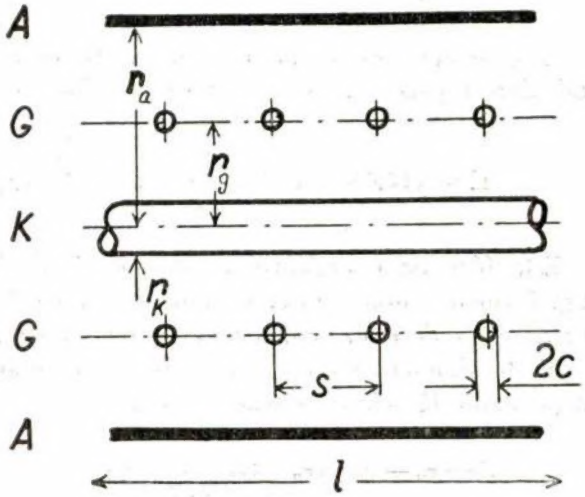


Fig. A-5

Observando a forma como a transcaptação D_{ag} depende das dimensões dos eléctrodos, podemos notar os seguintes factos importantes:

1) A transcaptação é em virtude da sua definição uma quantidade adimensional, portanto não depende do valor absoluto das dimensões mas sòmente das proporções.

2) A transcaptação D_{ag} do ânodo através da grelha só depende dos parâmetros geométricos que definem a grelha e o ânodo, não depende da

distância grelha cátodo no caso dos eléctrodos planos, nem do raio do cátodo no caso de eléctrodos cilíndricos.

3) Se aumentarmos as aberturas da grelha quer diminuindo o diâmetro dos seus fios quer aumentando o afastamento entre eles, a transcaptação aumenta.

4) A transcaptação do ânodo através duma grelha com determinadas dimensões aumenta quando aproximarmos o ânodo da grelha.

4 — Expressões completas da corrente de emissão do tríodo

Usando as expressões (7-3), (7-4), (7-5) e substituindo nelas os resultados expressos pelas fórmulas anteriores podemos escrever:

Para o tríodo de eléctrodos planos:

$$I_e = \frac{\left(2{,}33 \cdot 10^{-6}\right) \frac{F}{d_k^2}}{\left[1 + D_{ag}\left(1 + \frac{4}{3}\frac{d_a}{d_k}\right)\right]^{3/2}} \left(U_g + D_{ag} U_a\right)^{3/2} A$$

Onde D_{ag} é dado por uma das fórmulas (3) ou (4) dêste apêndice.

Para o tríodo de eléctrodos cilíndricos em que o cátodo é um filamento de pequeno diâmetro:

$$I_e = \frac{\left(14{,}65 \cdot 10^{-6}\right) \frac{l}{r_g}}{\left[1 + D_{ag}\left(1 + \frac{2}{3}\log_\varepsilon \frac{r_a}{r_g}\right)\right]^{3/2}} \left(U_g + D_{ag} U_a\right)^{3/2} A$$

Onde D_{ag} é dado pela fórmula (7) deste apêndice.

Note-se que em toda esta expressão não intervém o raio do cátodo que sob o ponto de vista da corrente de emissão pode ser tão fino quanto se queira.

Duma forma geral, pode concluir-se que as leis que regem a corrente de emissão, no domínio em que ela é limitada pela carga espacial, não dependem das dimensões absolutas dos eléctrodos mas apenas das suas proporções. Tubos com eléctrodos geomètricamente semelhantes terão a mesma corrente de emissão se lhes aplicarmos as mesmas tensões.

APÊNDICE II

Expressão da carga induzida sobre um eléctrodo pela carga espacial

A expressão baseia-se no princípio de reciprocidade das cargas e dos potenciais no campo electrostático [1]. (1)

Este princípio relaciona dois campos electrostáticos, possíveis na mesma região do espaço.

Se a um desses campos estiver associada a função potencial η e a distribuição de carga q_η e ao outro a função potencial ϕ e a distribuição de carga q_ϕ o princípio afirma que

$$\Sigma \eta q_\phi = \Sigma \phi q_\eta \qquad (1)$$

Estes somatórios devem entender-se no sentido generalizado de somas integrais no caso de ocorrerem distribuições contínuas em volume ou em superfície de carga eléctrica.

Consideremos então um sistema de eléctrodos condutores e os seguintes dois estados possíveis:

1) Todos os eléctrodos estão ao potencial zero excepto o eléctrodo k que se encontra ao potencial $+1$, No espaço entre os eléctrodos não há nenhuma carga.

Fazemos corresponder a este estado a função η que valerá portanto $+1$ sobre o eléctrodo K e zero sobre os restantes. A carga q_η existe ùnicamente sobre os eléctrodos.

2) Todos os eléctrodos estão ao potencial zero. Existe no espaço entre os eléctrodos uma distribuição de carga de densidade ρ e sobre cada eléctrodo existem cargas induzidas por esta carga espacial.

Fazemos corresponder a este estado a função potencial ϕ que será portanto nula sobre todos os eléctrodos.

Em qualquer dos estados admitimos que o somatório das cargas que intervém é nulo.

Aplicando o princípio da reciprocidade a estes

(1) Bibliografia no fim deste Apêndice.

dois estados pode escrever-se imediatamente a seguinte igualdade:

$$\int_V \eta \rho \, dV + Q_\varphi = 0 \qquad (2)$$

Nesta expressão V representa o volume em que o produto $\eta\rho$ tem valores diferentes de zero e Q_φ representa a carga induzida pela carga espacial sobre o eléctrodo K onde η toma o valor $+1$.

Com efeito, sendo $\varphi = 0$ sobre todos os condutores, únicos locais onde existe a carga associada à função potencial η, o segundo membro de (1) é nulo. Quanto ao primeiro membro de (1) há a considerar a carga distribuída por todo o espaço onde existe a função η, o que dá o integral da expressão (2), e ùnicamente a carga sobre o eléctrodo K, isto é, Q_φ, pois sobre os restantes eléctrodos a função η é nula.

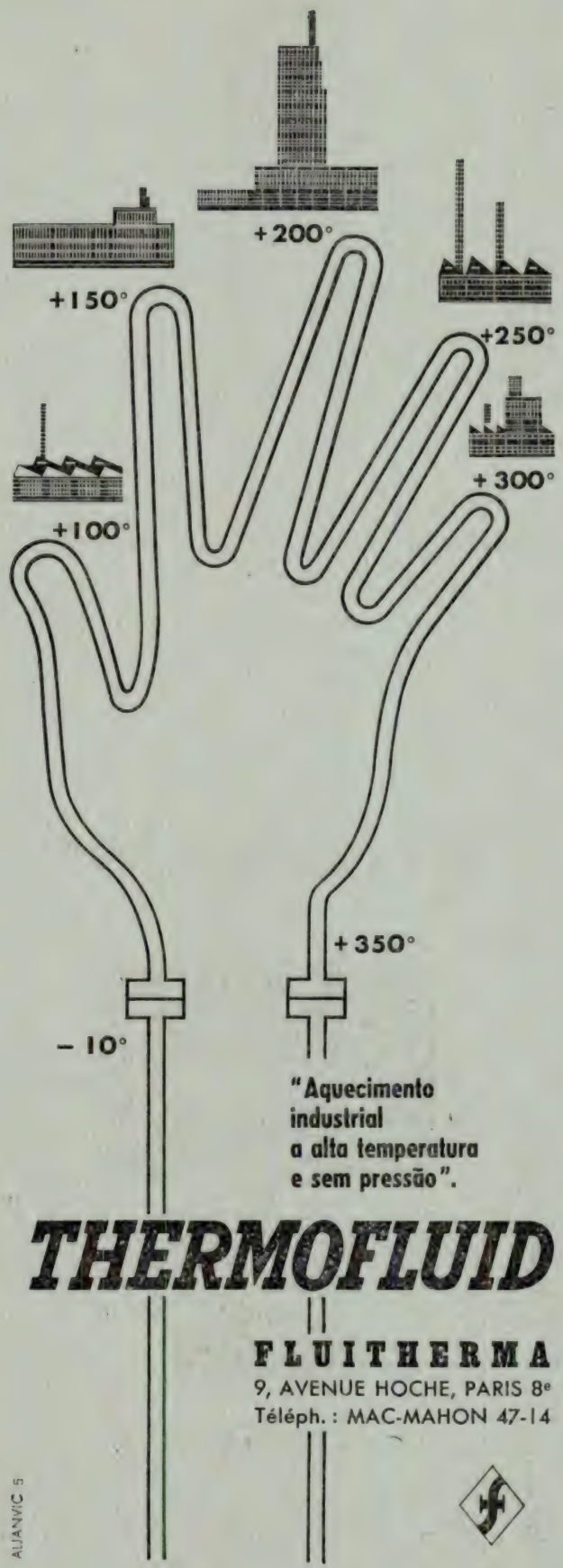
Da expressão (2) obtém-se imediatamente a expressão (4-1)

$$Q_\varphi = -\int_V \eta \rho \, dV$$

utilizada no texto.

BIBLIOGRAFIA

1 J. C. Maxwell «A Treatise on Electricity and Magnetism» 3.ª Edição 1892, Oxford University Press (4.ª Reimpressão 1955) 1.º Volume, III Capítulo.



"Aquecimento industrial a alta temperatura e sem pressão".

THERMOFLUID

FLUITHERMA

9, AVENUE HOCHE, PARIS 8e

Téléph. : MAC-MAHON 47-14

ALJANVIC 5

FABRICO

- AÇO
- AÇO CADMIADO
- AÇO CADMIADO BICROMATADO
- BRONZE FOSFOROSO
- BRONZE BERYLLIUM

Para porcas | metricas : 2 a 33 mm
polegadas : 1/16 a 1" 3/8

Catalogos e Amostras Gratuitas

- *Qualidade e segurança de apêrto*
- *Bons contactos eléctricos*
- *Aproveitamento de tempo na montagem*

Representante :

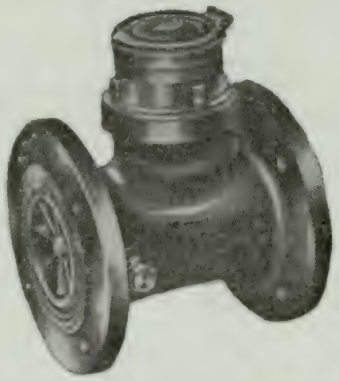
GOMES DE CASTRO & IRMÃO, LDA.

Sede :	Filial :
Rua Guedes de Azevedo, 229	Rua dos Remolares, 12-4° • Sala A
Telefs. 20.658/25.544/36.120	Telefone 366.583
PORTO	LISBOA

PUB. G. BAUDEL - PARIS

CONTADORES PARA LÍQUIDOS

Sistema "Woltman"



LANGE

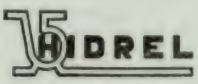
De:

50 m/m

a

300 m/m

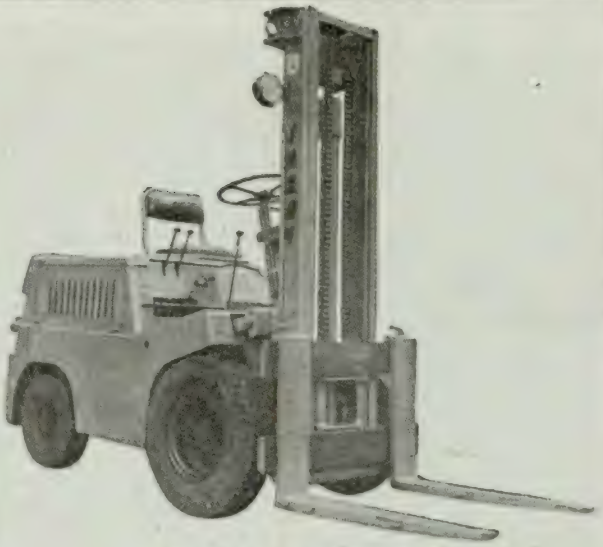
REPRESENTANTES EXCLUSIVOS:



Técnica de Hidráulica e de Electricidade, Ld.ª

47-A RUA DO ALECRIM 47-B

LISBOA



SAXBY

Empilhadores Transportadores

para todos os tipos de mercadorias e materiais

Representantes em Portugal:

AZEVEDO & PESSI, L.DA

Rua Nova do Almada, 46 LISBOA 2

Tel.: 3 01 32 (6 linhas)

"IMPERMEÁBILIS"

O IMPERMEABILIZANTE OFICIALMENTE ACONSELHADO EM TODAS AS ARGAMASSAS DE CIMENTO

Prédios, empenas, caves. — Depósitos para água, vinhos e aguardentes. — Facultam-se certificados de ensaio dos Laboratório Nacional de Engenharia Civil e da Junta Nacional do Vinho

Distribuidor geral para todo o Império Português:

ANSELMO DE MATOS

Av. Almirante Reis, 179, r/c. - Tel. 4 64 39 - LISBOA - 1

Revendedores em Lisboa:

João Pereira Vareiro & Filhos, Lda.

Rua Augusto José Vieira, 12 - Tel. 84 74 80

Manuel Pereira Matias, Lda.

Rua de Pedrouços, 105-A - Tel. 61 11 53

Manufacturas de Cimento Fortex, Lda.

Estrada de Benfica, 727 - Tel. 70 21 75

Sequeira & Santos, Lda.

R. José Joaquim Marques, 113 - Tel. 02 61 05 - MONTIJO

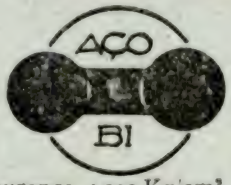
Companhia Portuguesa de Trefilaria

S. A. R. L.

ARMADURAS PRÉ-FABRICADAS **MALHASOL**

Tensão de segurança 3.000 Kg/cm²

AÇO-BI



Tensão de segurança 4.000 Kg/cm²

AÇOS DE ALTA RESISTÊNCIA PARA BETÃO ARMADO

que pela eficiência técnica e económica a que conduzem, são um indispensável elemento na moderna construção civil

Para qualquer obra em betão armado consulte:

DIAL — GABINETE TÉCNICO

R. DO INSTITUTO INDUSTRIAL, 18-1.º DT.º — LISBOA

TELEFONES 67 12 24/5 E 67 37 85

C. D. U. 536.46:546.25
546.25:536.46

COMBUSTÃO DO CARBONO EM LEITO FIXO

PELO ENG.º MEC. JOSÉ JOAQUIM DELGADO DOMINGOS
Assistente do I. S. T.

0 — Introdução

A tendência moderna no estudo da combustão do carbono, abordada extensamente desde início do ponto de vista termoestático, é a consideração aprofundada dos seus aspectos cinéticos. Termoestàticamente o problema encontra-se formalmente resolvido e é já clássica a apresentação e discussão das soluções que aquela via oferece. Umas como outro são manifestamente insuficientes por força da simplicidade do modelo adoptado. Tenta-se pois a criação de modelos físicos mais próximos e é da apresentação de alguns que nos iremos ocupar. O problema tem contudo dificuldades singulares não completamente resolvidas no estado actual do conhecimento por deficiência de informação base, muitas vezes acentuada pela profusão de teorias contraditórias e de dados experimentais manifestàmente confusos em que a literatura abunda.

Numa tentativa de esclarecimento tentar-se-á conjugar o que nos parece fundamental de entre o que conhecemos em ordem a sugerir a orientação que nos parece de interesse na utilização do conhecimento que se possui.

1 — Posição do problema

1.01 — Na combustão em leito fixo o primeiro problema que se levanta é o da descrição dum sistema termodinâmico multifásico em que muitas das propriedades básicas se desconhecem. Sob o aspecto da simples descrição espacial o problema não tem solução viável dada a irregularidade das formas geométricas reais e das suas posições relativas. Por outro lado fazer a descrição como um sistema macroscópico global completamente definido por propriedades médias gerais levaria a considerar um modelo termoestático manifestamente grosseiro.

1.02 — Devido a esta dificuldade inicial o problema tem sido frequentemente tratado dum ponto de vista submacroscópico considerando o fenómeno circunscrito a uma forma geométrica simplificada de interfase gás-sólido (quase sempre o plano) considerando por um lado um sólido puro (carbono) e por outro uma fase gasosa homogénea; admitindo a forma simplificada anterior do ponto de vista cinética química mas fazendo intervir coeficientes globais para os fenómenos de transporte.

1.03 — Como é óbvio, tratando-se dum sistema essencialmente heterogéneo, a única descrição aceitável será uma descrição estatística, e nesta via o primeiro passo na simplificação será considerar valores médios no tempo e fazer o estudo dum sistema estacionário.

Do ponto de vista espacial a mesma consideração obrigará a definir valores estatísticos para as variáveis de interesse, nomeadamente superficie reacional por unidade de volume da cama e todas as propriedades termodinâmicas necessárias à descrição do sistema.

A redução estatística de variáveis a que se procederá e posto de parte um modelo termoestático global, pode ser a uma, duas ou três dimensões. Usualmente adopta-se uma descrição unidimensional, e por vezes tridimensional mas considerando uma simetria radial, muito embora o problema seja implìcitamente tratado a duas ou três dimensões quando se faz a ligação do submacroscópico tal como considerado atrás, à descrição global a uma dimensão, sendo neste caso as outras variáveis destinada a estabelecer por uma condição ao limite a ligação entre as duas descrições.

1.1 — Enunciado brevemente o problema da descrição do sistema trata-se de fazer uma sucinta análise dos fenómenos químicos cinéticos em jogo, em que usualmente se considera apenas a gasificação produzida por uma corrente de ar normal, e mais raramente pelo vapor de água, uma vez que esta pode ser tratada paralelamente à gasificação pelo CO_2 dadas as analogias que geralmente se admitem [1]

1.1.1 — Sabido que as reacções fundamentais que se considerem no sistema $C - CO - CO_2 - O_2$ são:

$$1)\quad C + O_2 = CO_2$$

$$2)\quad C + \frac{1}{2} O_2 = CO$$

$$3)\quad CO_2 + C = 2\ CO$$

$$4)\quad CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$$

impõem-se, no estudo cinético, saber:

a) Qual ou quais e em que condições as reacções anteriores se verificam.
b) As reacções anteriores verificam-se à superfície exterior, na massa porosa do carvão, ou simultâneamente à superfície do carvão e no interior da sua massa porosa? Em que proporções?
c) A reacção 4) verifica-se na massa porosa, à superfície exterior, ou na fase gasosa exterior?
d) Qual a ordem das reacções e as suas energias de activação (ou as suas constantes de velocidade)?

1.1.2 — Do ponto de vista da velocidade global de gasificação além das questões postas em 1.1.1, é essencial saber quais as características dos fenómenos de transporte nomeadamente:

a) Qual a relação entre os fluxos mássicos e energéticos ou
b) Qual o valor dos coeficientes de difusão térmica e mássica ou
c) Qual o valor dos coeficientes (funcionais) para a transmissão global de massa (e calor).

1.1.3 — Na consideração de 1.1.1, e 1.1.2, que alterações há a introduzir quando se considera um «carvão real» nomeadamente:

a) Quando se processa a destilação.
b) Devido à presença de cinzas.
c) Devido à eventual formação de escória.

1.2 — Embora existam dados experimentais não se conhecem com segurança conclusões definitivas para nenhuma das questões apresentadas o que obriga a hipóteses base por vezes divergentes que levam por sua vez a certas simplificações das quais as admitidas por pràticamente todos os autores são:

1.2.1 — *a*) Não considerar os fenómenos que se verificam na massa porosa do carvão (com raras excepções, por ex. [2] e simplificada), e reduzir todos aqueles a fenómenos de superfície.
b) Ausência de acoplamento entre fluxos mássico e térmico. (Aliás o problema só seria tratável em termodinâmica irreversível e a complexidade resultante não se justificaria em face da imprecisão geral).

Além destas, há duas vias particularmente seguidas.

1.2.2 — *a*) Considerar que a cinética da reacção é essencialmente determinada pela transferência de massa (i.e. a resistência química é desprezável em face da resistência de transporte) ([4], [7], [8], [9], [15] e [3] parcialmente).
b) Considerar como resistência predominante no processo a resistência química [2,16].

Por vezes considerar *a*) e *b*) e uma zona de coexistência que se delimita [1, 2, 16 e 17].

1.2.3 — As hipóteses anteriores não bastam para equacionor o problema. É necessária à construção do modelo fazer algumas considerações fundamentais quanto ao mecanismo da reacção. As principais são as seguintes:

a) A reacção primária à superfície é $C + O_2 = CO_2$ [4, 7, 8, 9, 15].
b) A reacção primária à superfície é $C + \frac{1}{2} O_2 = CO$ [3, 6, 17, 26].
c) A reacção primária à superfície é $CO_2 + C = 2\ CO$ [4, 5, 19].
d) — *a*) e *b*) verificam-se simultâneamente em proporções variáveis (16).

Quanto à ordem das reacções anteriores admite-se geralmente serem de 1.ª ordem havendo contudo a assinalar casos em que se consideram de ordem zero ou 1 consoante a temperatura

(por ex. [20] > 1500 ou < 1500 respectivamente).

Além das reacções heterogéneas referidas há a considerar a reacção homogénea $2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$ admitindo-se as seguintes hipóteses:

a) A reacção verifica-se na camada limite [6,4].
b) A reacção verifica-se na região exterior [3].

Considera-se usualmente esta reacção de 3.ª ordem de acordo com a equação stoquiométrica indicada [1,3]. Considera-se também o caso de ordem $\frac{3}{2}$, 2 ou 3 [5]. Noutros casos adopta-se a solução de ser a velocidade desta reacção de tal modo elevada que se pode considerar infinita comparativamente às restantes.

1.3 — À rápida e forçosamente incompleta esquematização anterior devem acrescentar-se algumas observações. Assim:

a) Em todos os modelos em que se considera a existência de processos difusionais admite-se a existência duma camada limite estacionária de propriedades uniformes.

b) Existe um número restrito de trabalhos experimentais, sobre a gasificação do carbono em geral. Destes deve considerar-se como básico o referenciado por [16] e [21] não só pelas conclusões que permitiu como pelo recurso sistemático que a eles fazem quase todos os trabalhos teóricos posteriores. Acentue-se tratar-se de experiências conduzidas sobre esferas de carbono mergulhadas numa corrente gasosa estacionária de composição hipotèticamente uniforme.

c) O número de trabalhos sobre gasificacão em leito fixo é ainda mais escasso que o anterior, e são muito poucos os dados experimentais que conhecemos não vinculados a alguma teoria assente em hipótese não confirmada.

d) O tratamento matemático dos modelos propostos é normalmente incompleto porque o sistema de equações diferenciais que se obtêm, mesmo a uma dimensão não é linear e não permite usualmente uma solução matemática completa, donde o recurso frequente a integração numérica.

2 — Considerações gerais

2.1 — Sem descer à análise detalhada de cada tese proposta pode inferir-se das inúmeras vias seguidas para abordar o problema devidas em grande parte ao desconhecimento actual de algumas variáveis fundamentais que condicionam o processo. Por outro lado a investigação experimental ainda não foi conduzida de forma sistemática de modo a permitir pelo menos o estabelecimento de expressões empíricas, ou semiempíricas aceitáveis — aliás se atendermos a que as expressões deste tipo existentes para o problema secundário (em relação ao que estamos tratando) da transmissão de massa entre leito fixo e fluxo gasoso (nomeadamente as propostas por Chilton e Colburn [22] e mais modernamente por Engun [28]) não cobrem certos domínios, apesar do enorme trabalho experimental já realizado, não se pode esperar que o problema da gasificação do carbono em leito fixo seja passível de solução rigorosa ou pelo menos muito aproximada; assim, a consideração dum modelo complexo tratado exaustivamente do ponto de vista matemático aparece descabida tanto mais que as soluções normalmente conseguidas recorrendo a integração numérica, além de extremamente morosas usando os meios normais (V. [1] em que se avalia em seis semanas o trabalho de cálculo numérico com uma vulgar máquina de calcular) se obtêm à custa de valores numéricos incertos para as variáveis. Parece pois que a via a procurar há-de ser a de construir um modelo que tendo em conta as leis gerais estabelecidas pela ciência base, seja simples mas com suficiente amplitude para permitir a correlação de valores experimentais e a posterior determinação de funcionais que resolvam o problema com a aproximação necessária pelo menos nos domínios de mais interesse.

2.2 — Na consecução do objectivo anterior uma via se apresenta com especiais vantagens a qual resulta da análise das equações diferenciais que regem a conservação da massa quando se aprecia a forma que têm as condições aos limites. Esta via que resulta principalmente dos trabalhos teóricos de Eckert [27] e Spalding [6,24] sobre

transferência de massa permite tratar esta existindo ou não reacção química o que torna possível uma separação das variáveis do problema e facilita a determinação de leis experimentais.

As hipóteses iniciais que é necessário fazer e as aproximações que se introduzem estão dentro da precisão geral admissível como se depreenderá dos capítulos seguintes.

3 — Preposição do modelo

3.1 — Admitiremos que:

a) Os processos são estacionários

b) Os processos se podem descrever por propriedades médias que se associam a um contínuo linear

c) As trocas mássicas dão-se perpendicularmente à interfase através dum filme gasoso imóvel

d) Não há acoplamento entre fluxos (cada fluxo é apenas determinado pela afinidade associada)

e) Se verifica a 1.ª lei da difusão na forma (1)

$$M_j = -D\rho \frac{d_{mj}}{dn}$$

M_j = massa da componente j que atravessa a unidade de área normal a n por unidade de tempo, por difusão

D = uma constante (2)

ρ = massa específica da mistura

m_j = fracção em massa da componente j

f) A massa específica da mistura, ρ é constante

g) O fluxo mássico total entre a fase sólida e a fase gasosa (m) é proporcional à «propriedade conservada» b (a definir posteriormente) e mede-se sobre a superfície adjacente à fase sólida

h) As concentrações sobre as superfícies s, $(m_{\rho s})$, e T, $(m_{\rho T})$, são constantes (s, T e m a definir posteriormente).

(1) A expressão proposta é uma aproximação da 1.ª lei de Fick aceitável quando os pesos moleculares dos componentes da mistura gasosa são próximos, como no caso presente.

(2) D não é uma constante como se sabe (varia com a temperatura e os gases que se consideram) mas o erro cometido é pequeno particularmente em escoamento turbulento.

4 — Equações gerais

4.0 — Considerando a fase gasosa, se for $\vec{G}$ o veclor fluxo mássico total, numa descrição baricêntrica a conservação da massa do componente quìmicamente inerte, i, exprime-se por:

$$(1) \qquad -D\rho\nabla^2 m_i + \vec{G}.\nabla m_i = 0$$

sendo m_i a fracção em massa de i na mistura gasosa local.

Para a espécie atómica K se for α_K a sua massa por unidade de massa de mistura, por:

$$(2) \qquad -D\rho\nabla^2 \alpha_K + \vec{G}.\nabla \alpha_K = 0$$

4.01 — Considere-se a superfície s adjacente à fase sólida (e se confunde com a interfase) sobre a qual se mede o fluxo mássico (convectivo e difusivo) que entra na fase gasosa (m) e as propriedades m_i e α_K que se designarão por m_{is} e α_{Ks} respectivamente.

Seja T uma superfície fictícia, no interior da fase sólida tal que sobre ela as concentrações em massa (fictícias) são genèricamente definidas por:

$$(3) \qquad m_{eT} = \frac{m'_e}{m}$$

sendo m'_e o fluxo mássico (convectivo + difusivo) do composto ou espécie atómica *e* que entra na fase gasosa.

Sobre T não há fluxos difusivos por definição, donde a seguinte expressão, resultante da conservação da massa no volume delimitado entre as unidades de superfície de s e T.

$$(4) \qquad m.m_{es} - m.m_{eT} - D\rho\left(\frac{dm_e}{dn}\right)_s = 0$$

donde:

$$(5) \qquad m = \frac{D\rho\left(\frac{dm_e}{dm}\right)_s}{m_{es} - m_{eT}}$$

que constitui a condição ao limite na interfase gás sólido (que se identifica com s).

Como m_{es} e m_{eT} são constantes por hipótese fazendo:

$$(6) \qquad b = \frac{m_e - m_{es}}{m_{es} - m_{eT}}$$

NO ORÇAMENTO DUMA EMPREITADA

A CERTEZA DE

TEMPOS REDUZIDOS DE PARAGEM

POR AVARIA DAS MÁQUINAS

PERMITE-LHE CONSIDERAR CUSTOS MAIS BAIXOS

o equipamento

CATERPILLAR*

garante-lhe um máximo tempo de serviço activo

STET

SOCIEDADE TÉCNICA DE EQUIPAMENTOS E TRACTORES, LDA.

SEDE PROVISÓRIA: AV. DE MADRID, 3-B – LISBOA 1 – TELEFS.: 72 40 53 (PPC A), 710620 – TELEGS.: STETRA

*«CATERPILLAR» E «TRAXCAVATOR» SÃO MARCAS REGISTADAS DE CATERPILLAR TRACTOR CO.

CATERPILLAR*

apresenta

OS NOVOS MOTO-SCRAPERS

619, 630 e 631

EQUIPADOS COM CAIXA DE VELOCIDADES SERVO-COMANDADA SISTEMA "POWER SHIFT"

	POTÊNCIA	CAPACIDADE
619	280 HP	14 m3
630	420 HP	27 m3
631	420 HP	27 m3

DISTRIBUIDOR EXCLUSIVO EM PORTUGAL CONTINENTAL, ILHAS AJACENTES, CABO VERDE E GUINÉ

STET

SOCIEDADE TÉCNICA DE EQUIPAMENTOS E TRACTORES, L.DA

SEDE PROVISÓRIA AV. DE MADRID, 3-B–LISBOA 1

TELEFS. 72 40 53 (PPC/A)-71 06 20—TELEG. «STETRA»

*«CATERPILLAR» E «CAT» SÃO MARCAS REGISTADAS DE CATERPILLAR TRACTOR, CO. - PEORIA, ILLINOIS - E.U.A.

as equações (1), (2) e (5) tomam a forma genérica

$$(7) \qquad -D\rho\,\nabla^2 b + \vec{G}\,.\,\nabla b = 0$$

$$(8) \qquad m = D\rho\left(\frac{d\,b}{d\,n}\right)_s$$

com

$$(9) \qquad b_s = 0 \qquad \text{(sobre s)}$$

4.02 — A integração da equação às derivadas parciais (7) sujeita as condições ao limite (8) e (9) sobre a superfície s, e a que se deverão juntar as condições sobre a restante superfície que limita a fase gasosa, permitirão o conhecimento de b em qualquer ponto daquela. Esta integração obrigará contudo à solução simultânea das equações que determinarão G, o que torna o problema pràticamente insolúvel, analìticamente, no caso geral.

4.1 — O escoamento real num leito fixo é extremamento complexo dadas as formas variadas e irregulares dos canais formados pelos pedaços constituintes da fase sólida e pelos quais se dá o escoamento. Admitamos contudo um canal definido (sem ramificações) e consideremos a sua linha média como eixo das coordenadas. Seja φ a secção do canal e A_s a área da superfície lateral. Seja ainda v o volume determinado no canal por duas secções φ_1 e φ_2 à distância dx. A área da superfície contida entre estas duas secções será dA_s, que corresponde à área da interfase gás-sólido contido entre φ_1 e φ_2.

A consideração deste elemento de volume, v, permite-nos escrever a uma dimensão a equação geral (7) sujeita a (8) e (9).

Com efeito, desdobrando (7) nas duas equações que a originaram:

$$(10) \qquad -D\rho\,\nabla^2 b + \nabla\,.\,(b\,\vec{G}) = 0$$

$$(11) \quad \text{e} \qquad \nabla\,.\,\vec{G} = 0$$

seja $\vec{n}$ a normal unitária exterior à superfície que delimita v.

Será, pelo teorema da divergência, e atendendo a que $D\rho$ é constante por hipótese:

$$(12) \quad \int_v -D\rho\nabla.(\vec{\nabla b})\,dv + \int_v \nabla.(b\,\vec{G})\,dv =$$

$$= \int_{\varphi_1} -D\rho\,(\vec{\nabla b}\,.\,\vec{n})\,d\varphi_1 + \int_{\varphi_2} -D\rho\,(\vec{\nabla b}\,.\,\vec{n})\,d\varphi_2 +$$

$$+ \int_{dA_s} -D\rho\,(\vec{\nabla b}\,.\,\vec{n})\,dA_s + \int_{\varphi_1} b\,(\vec{G}\,.\,\vec{n})\,d\varphi_1 +$$

$$+ \int_{\varphi_2} b\,(\vec{G}\,.\,\vec{n})\,d\varphi_2 + \int_{dA_s} b\,(\vec{G}\,.\,\vec{n})\,dA_s$$

Mas sendo φ_1 e φ_2 «distantes» de dx, será, a menos infinitésimos de ordem superior:

(13)

$$\int_{\varphi_1} -D\rho\,(\vec{\nabla b}\,.\,\vec{n})\,d\varphi_1 + \int_{\varphi_2} -D\rho\,(\vec{\nabla b}\,.\,\vec{n})\,d\varphi_2 =$$

$$= \frac{d}{dx}\left[\int_{\varphi} -D\rho\,(\vec{\nabla b}\,.\,\vec{n})\,d\varphi\right]dx =$$

$$= \frac{d}{dx}\left[\int_{\varphi} -D\rho\left(\frac{\partial b}{\partial n}\right)_{\varphi} d\varphi\right]dx$$

Teremos ainda, por (8)

$$(14) \qquad \int_{dA_s} -D\rho\,(\vec{\nabla b}\,.\,\vec{n})\,dA_s =$$

$$= \int_{dA_s} -D\rho\left(\frac{\partial b}{\partial n}\right)_s dA_s = \int_{dA_s} m\,dA_s$$

Além disso

$$(15) \qquad \int_{\varphi_1} b\,(\vec{G}\,.\,\vec{n})\,d\varphi_1 + \int_{\varphi_2} b\,(\vec{G}\,.\,\vec{n})\,d\varphi_2 =$$

$$= \frac{d}{dx}\left[\int_{\varphi_3} b\,(\vec{G}\,.\,\vec{n})\,d\varphi\right]dx$$

e

$$(16) \quad \int_{dA_s} b\,(\vec{G}\,.\,\vec{n})\,dA_s = 0 \text{ pois sobre s é } b = o\ (q)$$

Teremos pois, de (12) .... (16)

$$(17) \quad \frac{d}{dx}\left[\int_{\varphi} -D\rho\left(\frac{\partial b}{\partial n}\right)_{\varphi} d\varphi\right]dx + \int_{dA_s} m\,dA_s +$$

$$+ \frac{d}{dx}\left[\int_{\varphi} b\,(\vec{G}\,.\,\vec{n})\,dx\right]dx = 0$$

Anàlogamente, integrando $\nabla.\vec{G} = 0$ no volume

$$(18) \qquad \int_v \nabla\,.\,G\,dv = \int_{\varphi_1} (\vec{G}\,.\,\vec{n})\,d\varphi_1 +$$

$$+ \int_{\varphi_2} (\vec{G}\,.\,\vec{n})\,d\varphi_2 + \int_{dA_s} (\vec{G}\,.\,\vec{n})\,dA_s$$

$$= \frac{d}{dx}\left[\int_{\varphi} (\vec{G}\,.\,\vec{n})\,d\varphi\right]dx - \int_{dA_s} m\,dA_s = 0$$

pois $(\vec{G}\,.\,\vec{n})_s = -m$,

donde

$$(19) \qquad \int m \, dA_s = \frac{d}{dx}\left[\int_{\varphi} (\vec{G} \cdot \vec{n}) \, dx\right] dx$$

Façamos:

$$(20) \qquad \int_{\varphi} - D \rho \left(\frac{\partial b}{\partial n}\right)_{\varphi} d\varphi = - D \rho \frac{db}{dx} \cdot \varphi$$

$$(21) \qquad \int_{\varphi} \left(\vec{G} \cdot \vec{n}\right) d\varphi = G_x \cdot \varphi$$

$$(22) \qquad \int_{\varphi} b \left(\vec{G} \cdot \vec{n}\right) d\varphi = b \cdot G_x \cdot \varphi$$

(20) e (21) definem formalmente os valores médios a que se referem e que se associam ao eixo dos x no contínuo linear já referido.

Se chamarmos agora A_x à superfície de interfase por unidade de volume será

$$(23) \qquad A_x = \frac{d A_s}{d v}$$

mas, a menos infinitésimos de ordem superior

$$d v = \varphi \cdot d_x$$

donde

$$(24) \qquad d A_s = A_x \, \varphi \, d_x$$

e

$$(25) \qquad \int_{d A_s} m \, d A_s = m \, A_x \, \varphi \, d_x$$

substituindo (20), (21) e (25) em (17) e (19) obtém-se:

(26)

$$\frac{d}{dx}\left[- D \rho \frac{db}{dx} \cdot \varphi\right] + \frac{d}{dx}(b \cdot G_x \cdot \varphi) = - m A_x \cdot \varphi$$

e

$$(27) \qquad \frac{d G_x}{dx} = m_x A_x \varphi$$

4.1.1 — As equaçõss (26) e (22) correspondem a (10) e (11), sujeitas a (8) e (9) escritas a uma dimensão.

Como se verifica, (26) e (22) podiam escrever-se directamente a partir das equações de continuidade a uma dimensão e admitindo uma criação de massa por unidade volume de valor m A_x.

Esta forma de proceder, é frequentemente encontrada na literatura especializada embora formalmente pouco correcta uma vez que a «criação» da massa no interior do volume não tem fìsicamente sentido. O recurso a este artifício faz-se por não ser possível, a uma dimensão, exprimir as condições ao limite que se verificam na superfície. A dedução que conduz a (26) e (27) formaliza pois aquela forma de proceder e justifica a afirmação feita em 1.0.3.

4.1.2 — A redução das equações a uma dimensão fez-se considerando a fluição gasosa circunscrita a um canal, bem definido no interior do leito sólido. A dedução generaliza-se fàcilmente considerando um «tubo de fluxo» fictício no leito fixo, cuja linha média coincidisse com uma linha média de escoamento gasoso e que fosse tal que se não houvesse introdução de massa na fase gasosa, a massa que atravessasse na unidade de tempo qualquer secção (1) φ (tubo de fluxo fictício) fosse constante. Aquela linha média será tomada como eixo das coordenadas, e as propriedades que se associam a cada coordenada anàlogamente definidas como o limite dos valores no elemento de volume determinado por duas secções φ quando o volume tende para zero.

A introdução formal daqueles valores médios é feita anàlogamente por (20). (21), (22) e (26). Deve acentuar-se que $G_x = Q$ tem o sentido simples de ser o caudal mássico referido a uma secção do leito suposta vazia dos sólidos que nela existem. O interesse prático de Q é evidente e é largamente utilizado.

A definição de A_x, introduzido por (23) ganha agora todo o sentido, pois significa a superfície da interfase gás sólido que existe na unidade do volume do leito, é pois $A_x = f_1(x) \cdot f_2(\varphi)$.

Do ponto de vista analítico tudo se passa pois como se tivéssemos um canal formado pela fase sólida, cuja área lateral por unidade de comprimento (dx) fosse $A_x \, \varphi \, dx$ e no interior da qual se efectuasse o escoamento. Esta área e òbviamente maior que a área correspondente na superfície que admitimos conter o escoamento real.

Deve acentuar-se que aquela superfície (ou o «tubo de fluxo fictício») não foi, nem se pode, definir com rigor — terá sempre algo de arbitrário e a sua escolha será feita de acordo com

(1) Òbviamente esta superfície não é atravessada pelo fluxo gasoso.

hipóteses que à *priori* se façam sobre a geometria do escoamento. A sua escolha — que, é exterior ao modelo — será do físico ou engenheiro em cada caso particular.

4.2 — Em correspondência com (7), (8) e (9) podemos pois escrever a uma dimensão e relativamente ao leito fixo:

$$(28)\quad -D\rho\varphi\frac{d^2 b}{dx^2}+\varphi\frac{d}{dx}(G\,b)+\frac{d\varphi}{dx}\left[-D\rho\frac{db}{dx}+Q\,b\right]=-m\,A_x\,\varphi$$

$$(29)\quad \frac{dQ}{dx}=.\,m\,A_x\,\varphi$$

Mas

$$\frac{d}{dx}\left(Q.b\right)=Q\frac{db}{dx}+b\frac{dQ}{dx}$$

e por (29)

$$\frac{d}{dx}\left(Q.b\right)=Q\frac{db}{dx}+b\,m\,A_x\,\varphi$$

que substituído em (28) dá

$$-D\rho\varphi\frac{d^2 b}{dx^2}+\varphi\,Q\frac{db}{dx}+\frac{d\varphi}{dx}\left[-D\rho\frac{db}{dx}+Q\,b\right]=\left(b+1\right)m\,A_x\,\varphi$$

Mas por hipótese

$$(30)\quad m=k\,b$$

donde

$$(31)\quad -D\rho\frac{d^2 b}{dx^2}+Q\frac{db}{dx}-k\,(b+1)\,b\,A_x=-\frac{1}{\varphi}\left[-D\rho\frac{db}{dx}+Q\,b\right]\frac{d\varphi}{dx}$$

que é a equação diferencial de determinação de b a uma dimensão, válida para um canal isolado ou para um «tubo de fluxo fictício». (1)

5.0 — Por hipótese admitimos que

$$\left|-D\rho\frac{d^2 b}{dx^2}\right|<<\left|Q\frac{db}{dx}\right|$$

e portanto, em (31)

$$-D\rho\frac{d^2 b}{dx^2}\sim 0$$

consideremos ainda, por razão de simplicidade, o caso de ser $\varphi \simeq$ constante virá, de (31)

$$Q\frac{db}{dx}=K\,b\,(b+1)\,A_x$$

donde

$$(32)\quad \log\left(\frac{1+b}{1+b_1}\cdot\frac{b_1}{b}\right)\int_{x_0}^{x}\frac{K.A_x}{Q}=\psi\,(x-x_0)$$

sendo:

$$b_1=b\,(x_0)$$
$$b=b\,(x)$$

5.1 — *Considerações sobre* $\psi\,(x-x_0)$

5.1 — Admitimos que m era proporcional a b o que resulta da analogia de (7) com a equação correspondente na transmissão do calor. Como $b_s=0$ há uma correspondência entre b e T que justifica a hipótese feita.

5.2 — Verificou-se ser $A_x=f_1\,(x)\,.\,f_2\,(\varphi)$ o que é uma conclusão muito importante, mas nunca considerada a nosso conhecimento por qualquer dos autores que tratou o problema nas linhas gerais anteriores.

Com efeito, A_x não pode considerar-se constante se existe reacção química porque haverá necessàriamente variação espacial na geometria do leito devido ao seu consumo, muito embora se possa admitir uma forma média estacionária. É este facto que impede que para $\psi(x)$ se determine uma forma geral assente exclusivamente nas expressões que resultariam da transmissão de massa e que foram determinadas para um leito geomètricamente homogéneo, como o faz por exemplo Spalding [6], Hougen e Watson [3], etc.

5.2.1 — $f_1\,(x)$ é em primeira aproximação proporcional ao inverso do diâmetro dos pedaços sólidos que constituem a cama, considerando aquele diâmetro (dp) como o da esfera de superfície equivalente. Depende também da percentagem de vazios, ou seja da porosidade do empilhamento podendo exprimir-se em função da densidade verdadeira do sólido individual e da baridade.

Para a determinação da sua lei de variação

(1) Deve òbviamente ter-se em conta num ou noutro caso a forma de definição dos valores médios.

aproximada basta considerar que admitindo o carregamento em sentido inverso ao do fluxo gasoso (dp) deve diminuir à medida que se aproxima da superfície de insuflação e portanto f_1 aumenta. Esta variação pode reduzir-se a uma tão pequena espessura da cama que f_1 se possa considerar constante no conjunto, ou processar-se numa espessura tal que tenha de ser necessàriamente considerada. Um ou outro caso devem verificar-se consoante o regime de insuflação, granulometria, constituição física do carvão e espessura total da cama. Será de esperar também que se tenham de considerar várias zonas sucessivas cada uma seguindo determinada lei para f_1 (x).

5.3 — f_2 (φ) resulta como se verifica de na consideração unidimensional do problema haver necessidade de introduzir uma correcção na forma real do fluxo gasoso resultante da variação da sua secção transversal. Poderia englobar-se em f_1 quanto a A_x mas a sua separação confere num carácter mais concreto às duas funções.

Pode definir-se φ como a área da superfície normal ao eixo das coordenadas tal que a massa da fase gasosa que a atravessaria na unidade de tempo seria constante se não houvesse transferência de massa entre a fase gasosa e a fase sólida.

φ é pois uma constante se admitirmos um escoamento rectilíneo uniforme (paralelo ao eixo das coordenadas) o que será aproximadamente o csso de insuflação uniforme perpendicularmente a uma grelha.

No caso duma insuflação radial (alto forno e cubilote, por ex.) φ será uma função crescente com x (sendo $x > o$ no sentido do escoamento), até uma certa altura acima do plano das tubeiras, a partir da qual será sensìvelmente constante.

5.4 — Admitiu-se ser $m = K b$; K terá a forma geral dos coeficientes de transmissão de massa e poderá considerar-se aproximadamente constante para um dado tipo de escoamento e função dos números de Reynolds e Schmidt.

Considerando porém um carvão real será além disso $K = K(x)$ devido à presença de cinzas e eventual formação de escória.

5.4.1 — Será também Q' aproximadamente constante de acordo com a hipótese f.

5.5 — Das considerações expostas se conclui que $\psi(x - x_o)$ será essencialmente experimental a correlacionar em função das características físicas do escoamento (R_e, S_c), da geometria da cama (d_p e porosidade), das propriedades físicas do carvão e da forma geométrica real do escoamento.

5.4 — Far-se-á no presente trabalho a determinação de ψ para um escoamento rectilíneo (φ = const.), K = const. e $f(x) = \dfrac{1}{ax + d}$ (1)

6 — Determinação de b

Para f_2 (φ) e K constantes obtém-se de (32) quando $A_x = f_1(x) \cdot f_2(\varphi) = ax + d$ (1) e $x_o = 0$

$$\psi(x) = \log(\alpha x + 1)^{\beta} \tag{33}$$

onde α e β são constantes a determinar experimente.

De (15) e (16)

$$\frac{1 + b_2}{1 + b_1} \cdot \frac{b_1}{b_2} = (\alpha x + 1)^{\beta} \tag{34}$$

e quando $f_1(x)$ = const.

$$\psi(x) = \alpha' x \tag{35}$$

$$\frac{1 + b_2}{1 + b_1} - \frac{b_1}{b_2} = e^{\alpha' x} \tag{36}$$

sendo α' experimental

7 — Relação entre b e a composição da fase gasosa

7.1 — Por definição

$$b = \frac{m_e - m_{es}}{m_{es} - m_{eT}}$$

e a relação entre b e a composição da fase gasosa será determinada pela escolha conveniente da propriedade m_e, e do conhecimento dos seus valores sobre as superfícies s e T.

No caso da combustão do carbono a escolha mais conveniente de m_e será α_{o_2} (fracção em massa de O_2 ou α_c (fracção em massa do carbono), que tem as seguintes expressões evidentes admitindo a gasificação pelo ar normal (sem vapor de água).

---

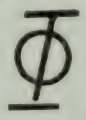
(1) O que corresponde por exemplo a admitir que f_1 é apenas função do diâmetro médio dos sólidos que constituem o leito, supostos esféricos, e que aquele diâmetro varia linearmente com x.

AÇO TOR

O AÇO DE ALTA RESISTÊNCIA
PARA BETÃO ARMADO COM
MAIOR VENDA NO MUNDO

TENSÃO DE SEGURANÇA 2.400 Kg/cm²
SEM GANCHOS

Especifique
AÇO TOR
com o símbolo



SOABAL – SOCIEDADE DE AÇOS PARA BETÃO ARMADO, LDA.
RUA JOAQUIM BONIFÁCIO, 2, 1.º — TELEF. 4 05 66 — LISBOA

Empresa Ultramarina de Sondagens e Fundações, L.da

Associada: Empresa de Sondagens e Fundações

TEIXEIRA DUARTE, LDA.

SONDAGENS geológicas e geotécnicas — CAPTAÇÕES de águas subterrâneas — REBAIXAMENTOS do nível freático — CONSOLIDAÇÕES E ESTABILIZAÇÃO do solo — INJECÇÕES de cimento e outros produtos — INFRAESIRUTURAS de barragens, túneis e pontes — FUNDAÇÕES de todos os tipos

Única Empresa da especialidade com sede no Ultramar Português

Sede — LUANDA
Rua Serpa Pinto, 60
C. P. 2178 — Tel. 4226

LISBOA
P. da Figueira, 18, 3.º Esq.

L. MARQUES — C. P. 982
BEIRA — C. P. 1002

Cálculo de Pórticos

Método de cálculo simples e rápido, entrando em linha de conta com o deslocamento dos nós

POR *G. KANI*

Tradução do Eng.º Aníbal S. A. Vieira

Edição da TÉCNICA

PREÇO 50$00

Desconto aos Assinantes: 10 %

$$(37) \quad \alpha_{O_2} = m_{O_2} + \frac{32}{44} m_{CO_2} + \frac{16}{28} m_{CO}$$

$$(38) \quad \alpha_C = \frac{12}{44} m_{CO_2} + \frac{12}{44} m_{CO}$$

A utilização duma ou outra fracção em massa exige o conhecimento das concentrações sobre T e sobre s de CO_2 e CO (e O_2 conforme o caso). Sobre T o conhecimento é imediato uma vez que o saldo do fluxo mássico sobre s só é diferente de zero para a espécie transferida, neste caso o carbono.

É pois

$$(39) \quad (\alpha_{O_2})_T = 0$$

$$(40) \quad (\alpha_C)_T = 1$$

7.2 — Sobre s a determinação das concentrações poderá obter-se a partir do conhecimento das reacções químicas e respectivas velocidades de reacção que sobre ela se verificam. Será esta a forma normal de proceder.

No nosso caso porém, podemos admitir, de acordo com os trabalhos de Tu, Davis e Hottell [16] que $(m_{O_2})_s = 0$ pois a temperatura à superfície é elevada ($T > 1500^o$ K).

Por outro lado podemos entre (20) e (21) eliminar m_{CO_2} ou m_{CO} pelo que será apenas necessário conhecer a concentração de um deles sobre a superfície. Admitiremos no presente trabalho ser $(m_{CO_2})_s = 0$

7.3 — Eliminando m_{CO} entre (20) e (21) obtem-se

$$(41) \quad m = \frac{12}{16} \alpha_{O_2} - \alpha_C = \frac{12}{16} m_{O_2} + \frac{12}{44} m_{CO_2}$$

sendo pois dentro das hipóteses feitas

$$m_s = 0$$

$$m_T = -1$$

e portanto

$$(42) \quad b = \frac{12}{16} m_{O_2} + \frac{12}{44} m_{CO_2}$$

8 — Determinação de ψ (x)

8.1 — Como se indicou ψ (x) obtém-se experimentalmente. De acordo com o expresso em 6 é $\psi(x) = \log(\alpha x + 1)^\beta$, e trata-se de determinar α e β, para o que vamos admitir os valores experimentais de Kolodotsev [27] com partículas esféricas de diâmetro médio dp = 0,32 cm e uma velocidade do ar de insuflação de 150 cm/seg (relativo à secção total da cama).

Para determinar α e β são necessários dois pontos experimentais. Escolhemos por facilidade o ponto onde se verifica o desaparecimento do oxigénio, e outro onde só existe CO e CO_2.

8.2 — Os valores publicados referem-se a percentagem em volume. Considerando um peso molecular médio de 30 kg/k° mole obtém-se aproximadamente (1).

$$(43) \quad m_{O_2} \simeq \frac{32}{30} O_2$$

$$(44) \quad m_{CO_2} \simeq \frac{44}{30} CO_2$$

$$(45) \quad m_{CO} \simeq \frac{28}{30} CO$$

8.3 — Considerando que para $x = x_0 = 0$ temos ar puro é

$$m_{O_2} = 0{,}232$$

$$m_{CO_2} = 0$$

$$m_{CO} = 0$$

e por (42)

$$(46) \quad b_1 = 0{,}174$$

e por (34), substituindo b_1

$$(47) \quad \frac{1}{b(x)} = 6{,}747 \, (\alpha x + 1)^\beta$$

Para x = 1 cm é

$$v_{O_2} = 0$$

$$v_{CO_2} = 0{,}9 \ \%$$

donde por (43) e (44) se obtém de (47)

$$b(1) = 0{,}036$$

É pois

$$(48) \quad \frac{1}{0{,}036} = 6{,}747 \, (\alpha + 1)^\beta - 1$$

(1) O peso molecular médio da mistura é função de m_{CO} e m_{CO_2} mas o erro introduzido é desprezável e existe desde a formulação do modelo. (ρ = const.)

Para $x = 2$ é

$$v_{O_2} = 0$$

$$v_{CO_2} = 0{,}05\ \%$$

e

$$b\,(2) = 0{,}02$$

obtendo-se

$$\frac{1}{0{,}02} = 6{,}747\ (\alpha + 1)^{\beta} - 1 \tag{49}$$

Resolvendo o sistema de equações (31) e (32) numèricamente obtém-se aproximadamente:

$$\alpha = 3{,}2\ \text{cm}^{-1} \tag{50}$$

$$\beta = 1{,}01 \tag{51}$$

donde

$$\frac{1}{b\,(x)} = 6{,}747\ (3{,}2\,x + 1)^{1{,}01} - 1 \tag{52}$$

8.4 — Para testar a validade da teoria esboçada e das expressões obtidas não temos mais que calcular os valores de $m_{O_2}(x)$ e $m_{CO_2}(x)$ a partir de (52). A verificação de $b\,(x)$ é imediata no troço $x > 1$ pois nosse troço ($m_{O_2} = 0$) é

$$v_{CO_2} = \frac{b_2}{0{,}4}$$

Para $x = 3$ obtém-se

$$v_{CO_2} = 3\ \%$$

Para $x = 4$ obtém-se

$$v_{CO_2} = 2{,}6\ \%$$

Os valores que se medem gràficamente nas curvas publicadas são respectivamente 3,6 % e 2,8 (1).

Dado o andamento da curva é desnecessário verificar outros valores (2).

Resta verificar o troço $x < 1$, no qual $m_{O_2} \neq 0$, pelo que para testar b se torna necessário conhecer m_{O_2} ou m_{CO_2}. Partindo dos valores de m_{CO_2}, obtêm-se os resultados do quadro ao lado.

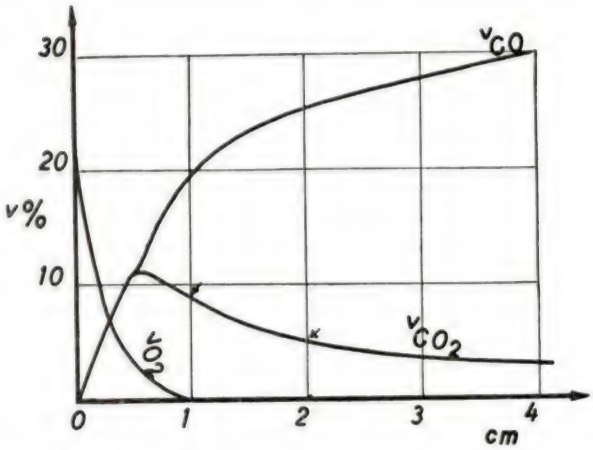
Dá-se na Fig. 1 a representação gráfica. Representa-se também v_{CO} que é desnecessário calcular por resultar directamente dos anteriores.

A correspondência entre os valores calculados e experimentais é excepcionalmente boa e as curvas coincidem, pois não são significativas as diferenças encontradas.

(1) Como a escala é reduzida estima-se um erro de 0,5 % na determinação.

(2) Para $x > 4$ não possuimos valores.

x	v_{CO_2} %	$b_2 \times 100$	v_{O_2} (calculado) %	v_{O_2} (experimental %
0,2	3	9,88	10,8	11
0,4	10	6,89	3,6	4
0,6	11	0,053	1,1	2
0,8	10	0,42	0,3	0,8



9 — Conclusões

9.1 — O presente trabalho encerra-se com o ajustamento da primeira série de dados — não basta para ser concludente mas sanciona a via seguida.

Demonstrada a forma de b, e obtidas as leis de variação dos coeficientes α e β, o trabalho seguinte será obter uma relação entre a percentagem de dois componentes da fase gasosa, acentuando-se contudo que no domínio em que $m_{O_2} \simeq 0$ essa relação é desnecessária.

9.2 — É natural que à medida que progredirmos na espessura da cama as simplificações que forem introduzidas deixem de verificar-se porque a partir do desaparecimento de O_2 a reacção de gasificação é essencialmente endotémica e a temperatura baixa podendo atingir-se o valor em que já não possa considerar-se $(m_{CO_2}) = 0$. O tratamento porém continua válido introduzindo este valor, experimental ou teòricamente como se indicou.

Agradecimento:

Agradecemos ao Ex.mo Prof. Gouvêa Portela todo o estímulo recebido no interesse com que acompanhou este trabalho.

BIBLIOGRAFIA

[1] — Batecheler, Bushc e P. Armstrong — Industrial and Enginering Cremistry — vol. 45 — (1953).

[2] — L. N. Khitrin — 6.º Symposium International on combustion (1956).

[3] — Höugen and Watson — Chemical Process Principles (3.º vol.) — (1947).

[4] — M. Koisumi — 6.º Symposium Int. on Comb. (1956)

[5] — e 18 — Van der Heldt — Chemical Eng. Science — vol. 14 (1961).

[6] — Spalding — Some Fundamentals of Combustion — Butterworths — (1955).

[7] — Nusselt — Ver. Deut. Ing, 68, 124 — (1924)

[8] — Burke e Schuman — Ind. Eng. Chem., 23, 406 — (1931).

[9] — Lewis — Ind. Eng. Chem — (1915).

[10] — J. Meunier — Gasification et oxydation des combustibles — Masson (1958).

[11] — Gumz — Gas Producers and Blast Furnaces — Wiley — (1950)

[12] — Sherwood e Pigford—Absortion and Extraction — Mc Graw — (1952).

[13] — Ergun — Chem. Eng. Prog. — 48,227 — (1952).

[14] — Wentel — Fuel, 11 — (1932).

[15] — Tu, Davis, Hottel—Ind. Eng. Chem.—26, 7, 749-757

[16] — Grand'Ry e Renson — Rev. Universelle des Mines XVII-3-(1961)

[17] — V. 5.

[18] — Burke e Schuman — Proc. Int. Cont. of Bituminous coal — (1930).

[19] — Meyer — Z. physik Chem, B 17, 385 — (1932).

[20] — Davis, Hottel — Ind. Eng. Chem. 26,8,889-892 — (1934).

[21] — Chilton, Colburn — Ind. Eng. Chem. 26-(1934), 27-(1935).

[22] — Ergun — Chem. Eng. Prog. 48,89-(1952).

[23] — Spalding. Int. Journal of Heat and Mass Transfer, 5 (1960).

[24] — Podruzuki — Cong. Int. Fund. — Viena (1960).

[25] — Eckert, Drake — Heat and Mass Transfer — Mc Graw (1959).

[26] - Kolodotsev — J. Phys. Chem. Moscow; 19-417 ref. em [6].

[27] — Não se consultaram os originais de 7, 8, 9, 10, 15, 19, 20 e 26.

TRANSCRIÇÕES

A revista «LA Houille Blanche» publicou resumos dos seguintes artigos inseridos no n.º 319 da *TÉCNICA*:

1 — ONDAS DE REBENTAÇÃO, por Daniel Vera-Cruz.

2 — SUGESTÃO PARA UM NOVO TIPO DE CENTRAL HIDROELÉCTRICA: TURBINA EM CAVERNA E ALTERNADOR À SUPERFÍCIE, por F. Vasco Costa e L. Moreira Lobo.

C. D. U. 621.311.5/91

Elementos sobre a produção e o consumo de energia na rede eléctrica nacional

— Elementos extraídos das estatísticas mensais do Repartidor Nacional de Cargas (R. N. C.)

NOTA: *As produções e os consumos das empresas do R. N. C. representam cerca de 94 % dos totais do País.*

I — Breve nota mensal

No aspecto hidrológico, o mês de Agosto apresentou-se, no conjunto, sensìvelmente médio.

II — Elementos gerais (GWh)

a) Mensais

	1961	1962	Variação %
Produção hidráulica (P_h) . . .	270,4	280,8	+ 4
Produção térmica (P_t)	3,2	21,3	—
Produção total (P_T)	273,6	302,1	+ 10
Exportações (Ex)	—	—	0
Importações (I)	—	0,6	—
Produção para consumos não perman. (P_{cnp}) . .	60,3	60,2	+ 0
Produção para consumos permanentes (P_{cp}) (1)	213,3	242,5	+13,7 (2)

b) Acumulados desde 1 de Janeiro (GWh)

	1960	1961	Variação %
Produção hidráulica (P_h) . . .	2169,1	2410,3	+ 11
Produção térmica (P_t)	43,4	29,5	— 32
Produção total (P_T)	2212,5	2439,8	+ 10
Exportações (Ex)	0,2	0,0	+ 100
Importações (I)	0,2	0,6	+ 200
Produção para consumo não perman. (P_{cnp}) . .	494,4	516,5	+ 4
Produção para consumos permanentes (P_{cp}) (1)	1118,1	516,5	+12,0 (2)

NOTAS:

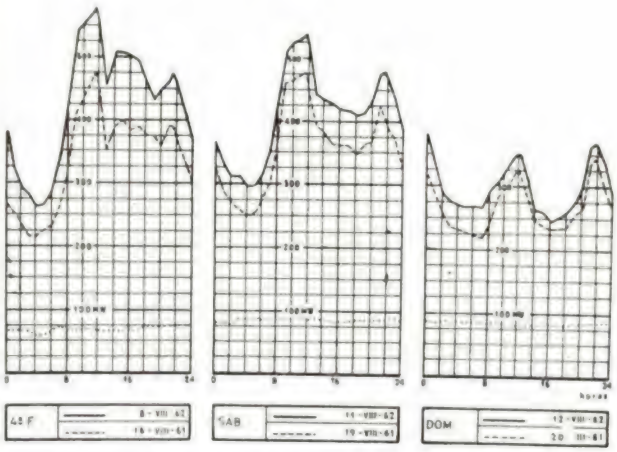
(1) A produção para consumos permanentes (P_{CP}) é determinada pela seguinte expressão: $P_{CP} = P_T - P_{cnp} + I - E_X$

(2) O aumento percentual de produção para consumos permanentes, tendo em conta a incidência dos domingos e dias especiais, é de 15,6 %.

III — Diagramas de carga dos dias característicos

	4.ª feira: 16-8-961	4.ª feira: 8-8-962
Produção hidráulica (P_h) — MWh	8361	9382
Produção térmica (P_t) — MWh . .	0	1020
Produção total (P_T) — MWh . . .	8361	10402
Trocas com Espanha: Exportações MWh .	0	0
Trocas com Espanha: Importações MWh .	0	0
Produção para consumos não permanentes — MWh.	1385	1597
Potência máxima MW	476,0	576,5
Potência mínima MW	215,0	261,5
Utilização da ponta (U) — horas	17,6	18,0
Factor de carga (α)	0,73	0,75
Relação $\frac{\text{Pot. mín.}}{\text{Pot. máx.}}$ (r)	0,45	0,45

AGOSTO



IV — Energia armazenada nas principais albufeiras

Albufeiras:	No fim do mês GWh	No fim do mês % (1)
Paradela	0,2	99,1
Venda Nova	111,2	86,9
Salamonde	17,0	61,6
Caniçada	25,1	75,8
Cabril :	190,2	56,1
Castelo do Bode	132,6	81,3
Guilhofrei	3,5	42,3
Lagoa Comprida	12,1 (2)	37,1
Santa Luzia	40,3	65,4
Pracana	6,9	53,5
Póvoa	6,0 (3)	46,2
Total . . .	545,1	52,3

Notas:

(1) Coeficiente de enchimento em energia das albufeiras.

(2) Inclui 1,20 GWh armazenados em Vale do Rossim no fim do mês.

(3) Inclui 1,20 GWh armazenados no açude do Poio no fim do mês.

DEMAG EQUIPA TODA A INDÚSTRIA

DEMAG

Aparelhos de elevação DEMAG

PONTES ROLANTES CONSTRUÍDAS SOBRE MEDIDA?

A ponte rolante Standard DEMAG é construída em série. Este tipo de construção pôs fim à necessidade de um ante projecto: nos nossos dias já não é necessário construir as pontes rolantes sobre medida.

A ponte rolante Standard DEMAG está na vanguarda da construção das pontes rolantes de amanhã. Por um preço vantajoso resolve duma forma moderna todos os problemas de manutenção. Já provou em milhares de casos.

Aproveite a experiência por nós adquirida durante dezenas de anos.

Consulte os nossos especialistas, o que lhe economiza tempo e dinheiro.

O seu sucesso será também o nosso.

ROMAR
UMA ORGANIZAÇÃO AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

LISBOA
Rua da Boa Vista, 81-C - 83-E
Tel. PPC 67 21 61/2/3/4/5

PORTO
Rua Sá da Bandeira, 589
Tel 2 58 71

LOURENÇO MARQUES
Av. Manuel de Arriaga, 55-1.º
Tel. 5214

LUANDA
Largo da República, 29
Tel. 4492

ORGANIZAÇÃO DE ENGENHARIA
AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Companhia de Petróleos de Angola

(PETRANGOL)

Topping de Luanda

• INSTALAÇÃO ELÉCTRICA

Fornecimento efectuado para

A CONSTRUTORA MODERNA, LDA.
LISBOA

ELECTRO TÉCNICOS

ELECTROTÉCNICOS REUNIDOS, L.DA

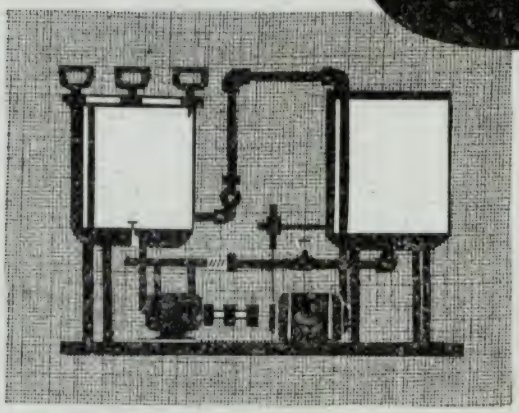
filtros

FILFRO, L.da

ALGUMAS DAS PRINCIPAIS APLICAÇÕES:

Água • Açúcar • Óleos vegetais, animais e minerais • Cerveja
Sabão líquido • Resinas naturais e sintéticas • Vinhos • Vinagre
Glicerina • Tintas • Vernizes
Sumos de frutos • Xaropes
Azeite • Industria química

FILTROS NACIONAIS PARA TODOS OS PROBLEMAS DE FILTRAÇÃO



Inteiramente fabricados em Portugal, por técnicos e operários portugueses, segundo a patente port. n.º 29.917

Dezenas de instalações a funcionar no país atestam a sua excelente qualidade.

RUA CAPITÃO FILIPE DE SOUSA, 128
CALDAS DA RAINHA

FILTROS FILFRO, L.da PORTUGAL

C. D. U. 669...8
669.586
669.386

ESTUDO DOS MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTOS METÁLICOS DE PROTECÇÃO

POR ANTERA VALERIANA DE SEABRA
Eng.º Chefe da Divisão de Química do LNEC
E ENG.º PEDRO REIS DOS SANTOS
Colaborador

A — CONSIDERAÇÕES GERAIS

O contínuo e crescente estudo dos fenómenos de corrosão tem permitido, ainda que lentamente, dominar alguns dos inúmeros problemas de corrosão existentes, muito especialmente, no campo dos materiais metálicos.

Podem reunir-se em três grupos distintos os meios pelos quais se pode actuar, procurando eliminar ou retardar a corrosão dum material metálico. Esses meios são :

— Protecção do metal com revestimentos inorgânicos ou orgânicos
— Modificação da composição química do material
— Modificação do meio corrossivo pelo emprego de inibidores adequados.

Incide o presente trabalho sobre o estudo de métodos de ensaio de revestimentos metálicos para protecção dos materiais metálicos que maior interesse têm na construção: zincagem e cromagem. É, pois, o primeiro grupo aquele que interessará, em particular, e sobre o qual vão seguir-se algumas generalidades quanto ao mecanismo da protecção, diferentes tipos de revestimentes e técnicas de aplicação, antes de se exporem os estudos realizados e as conclusões obtidas sobre os métodos de ensaio dos revestimentos pròpriamente ditos.

I — MECANISMO DA PROTECÇÃO

A protecção duma peça metálica por meio dum revestimento metálico consiste no seu isolamento do meio corrosivo com auxílio dum metal, convenientemente escolhido, revestindo a supefície do metal base. Se esse metal constituir um revestimento contínuo e assegurar um bom isolamento, deve apenas considerar-se o mecanismo da sua corrosão; se, pelo contrário, existem descontinuidades no revestimento, então, o metal base desempenhará um papel importante no processo de corrosão. Em cada um destes casos, o mecanismo da corrosão pode ser interpretado de modos diferentes, como se verá.

I. 1 — *Corrosão química*

No revestimento contínuo a protecção é, geralmente, assegurada pelas características de maior resistência à corrosão do metal revestimento; esta resistência deve-se, habitualmente, à formação duma película protectora à sua superfície a qual depende essencialmente, da natureza do metal e do meio ambiente (1).

Sendo o oxigénio um dos principais agentes de corrosão, vão considerar-se a seguir os casos possíveis de oxidação das superfícies metálicas e em que condições os filmes de óxido formados poderão actuar como película de protecção.

A película obtida por oxidação na superfície dos metais pode classificar-se, dum modo simplista, em duas categorias:

— Películas porosas em que a camada de óxido não confere protecção e o processo de corrosão evolue.
— Película de estrutura compacta que pode proteger de ulteriores alterações.

Estão no primeiro caso os óxidos cujo volume molecular é mais pequeno que o volume atómico do metal, isto é, quando a relação de Pilling e Bedworth for inferior à unidade, como por exemplo, os de sódio, potássio, cálcio, bário e magnésio. Podem formar películas contínuas, segundo caso, os metais cujos volume molecular dos óxidos é maior que o volume atómico do

metal, ou seja, quando a referida relação for superior à unidade. Estão neste grupo os metais cádmio, alumínio, chumbo, estanho, zinco, níquel, cobre, crómio, ferro e tungsténio.

O estudo teórico desta questão levou à possibilidade de representação do fenómeno de oxidação segundo três leis principais. Se for e a espessura da película formada por oxidação sobre o metal e t a duração da reacção de oxidação, o fenómeno poderá seguir uma das três leis representadas gràficamente na fig. 1.

— Lei linear, fig. 1, a), é traduzida por $e = K_1 t + K_2$. Neste caso a espessura da película é proporcional ao tempo, dependendo da velocidade de oxidação que é constante para uma determinada temperatura e pressão. O filme é geralmente descontínuo ou não se chega a formar. Esta lei é seguida, dum modo geral, pelos metais alcalinos e alcalino terrosos.

— Lei parabólica, fig. 1, b), a que corresponde $e^2 = K_3 t + K_4$. Agora a espessura da película é proporcional à raiz quadrada do tempo e depende da concentração do agente corrosivo na superfície de separação agente/película e do coeficiente de difusão na película.

Podem seguir esta lei os metais pesados como o ferro, o níquel e o cobre. A película de óxido é contínua mas não o suficiente para impedir a difusão do oxigénio: a velocidade de crescimento da camada é inversamente proporcional à sua espessura.

Como caso particular desta lei pode considerar-se a curva assintótica em relação ao tempo, fig. 1, c), seguida pelos metais alumínio, silício

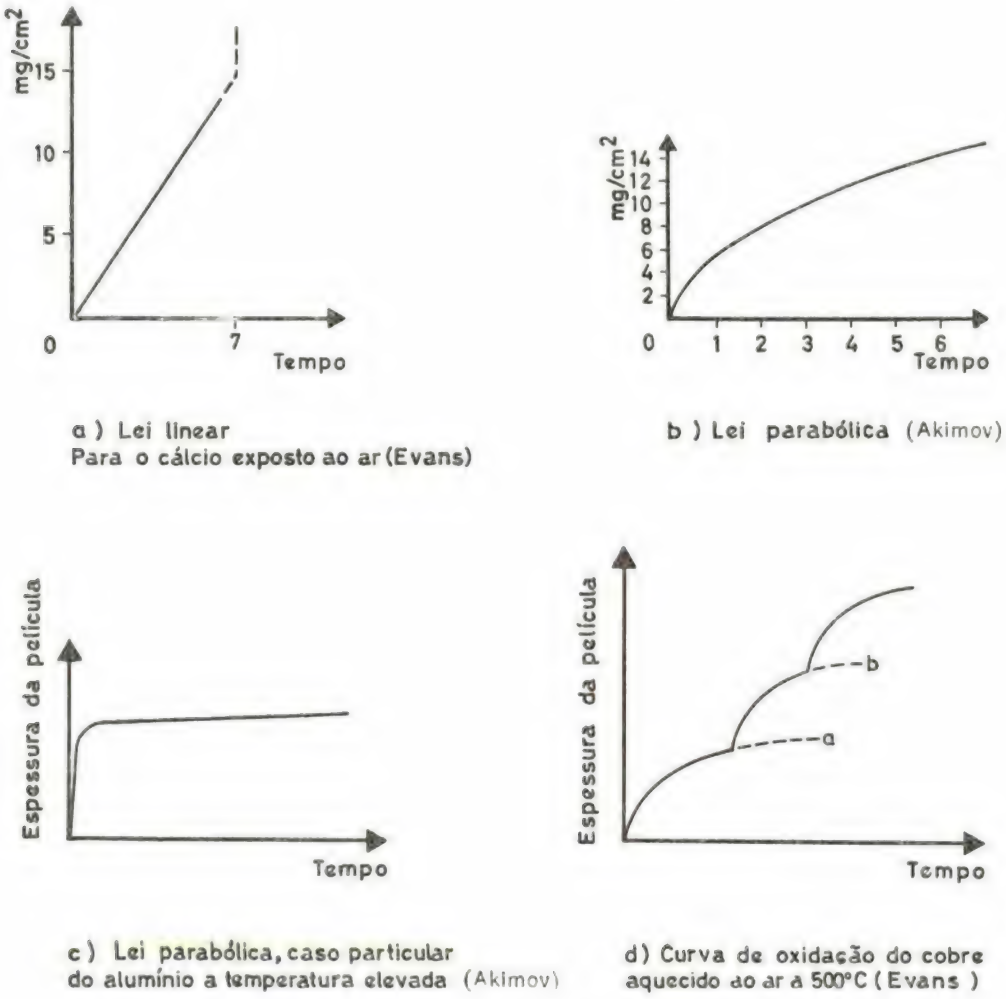


Fig. 1 — Leis de oxidação de alguns metais em função do tempo

e crómio, em que o metal se cobre duma camada muito compacta e contínua. A velocidade de corrosão é grande no início para, bruscamente, quase se anular. Um exemplo interessante de aplicação deste tipo de protecção, é o comportamento das camadas de óxido de alumínio das gaiolas de esquilo dos motores de indução, construídos de alumínio e cuja oxidação, só por si, garante o isolamento eléctrico.

— Lei logarítmica — A esta lei corresponde a expressão $e = k_5 \log t + k_6$ e pode considerar-se intermediária entre as duas anteriores. Traduz uma acentuada passivação do metal devido ao estabelecimento, na camada de óxido, duma difusão intersticial do metal base. Até hoje esta lei só foi estudada com profundidade para o zinco.

Deve ainda notar-se que o metal pode seguir leis de oxidações diferentes, conforme a temperatura, ou a mesma lei dum modo descontínuo como no caso do cobre a 500° C (Quadro I).

Existem também casos em que a protecção pode ser assegurada por uma zona mais rica em metal nobre que se forma por baixo do filme. Por exemplo, para um aço contendo níquel, a sua superfície recobre-se de óxido de ferro que pode ser poroso não formando filme protector enquanto que por baixo daquela se vai formar uma zona rica em níquel que, a partir de certa espessura, impedirá a difusão do ião ferro.

QUADRO I

Leis de oxidação de alguns metais em função da temperatura (11)

Metal	Lei linear	Lei parabólica	Lei logarítmica
Zinco	—	> 360° C	< 360° C
Cobre	—	> 550° C	< 100° C
Cálcio	> 400° C	330 — 390° C	—
Magnésio	> 450° C	< 450° C	—
Titânio	> 850° C	360 — 850° C	< 360° C

A camada protectora pode também ser formada por outros produtos de reacção que não os óxidos. O zinco, por exemplo, deve a sua resistência à corrosão a um filme de carbonato básico insolúvel.

Esta camada protectora, proveniente dos produtos de corrosão primários, depositados sobre a superfície do metal, é uma das principais características do processo químico de corrosão.

1.2 — *Corrosão electroquímica*

Por convenção o estado metálico caracterizado pela existência de átomos-iões pode ser representado pelo símbolo $M^+ . e$, em que M^+ representa o ião do metal, que existirá sempre em presença do electrão livre, e. (1)

Se um átomo-ião fixa um electrão, obtém-se um átomo neutro, M,

$$M^+ . e \longrightarrow M$$

Se um átomo-ião se escapa da zona de acção do electrão, isto é, se se suprime a interacção do átomo-ião e dos electrões transforma-se em ião metálico livre, M^+.

$$M^+ . e \longrightarrow M^+ + e$$

A energia requerida para arrancar um electrão ao átomo do metal é chamada *energia de ionização*, W_I.

Por outro lado, se se considerarem os electrólitos constituídos por iões hidratados e por moléculas polares de água, a hidratação, isto é, o processso de fixação de moléculas de água pelos iões efectua-se graças à intervenção das forças electrostáticas que se exercem entre os iões portadores de cargas eléctricas e as moléculas polares de água.

Designemos por $C^+ . m\ OH_2$ um catião hidratado e por $A^- . n\ OH_2$ um anião hidratado.

A hidratação do ião acompanha-se duma determinada libertação de *energia de hidratação*, W_H.

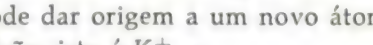
Quando um metal é mergulhado num electrólitico, os átomos iões do metal podem passar à solução sob a forma de iões hidratados.

Se a energia de hidratação W_H é maior do que a que deve ser gasta para romper a ligação entre o átomo-ião e o electrão, energia de rotura W_a, a dissolução do metal é termodinâmicamente possível; então dar-se-á a rotura do átomo-ião, seguida da hidratação do ião metálico

$$M^{n+} . ne \rightleftarrows M^{n+} + ne\ (-W_r)$$
$$M^{n+} + p^{OH_2} \rightleftarrows M^+ . p^{OH_2} + W_H$$

passando os iões para a solução adjacente à superfície do metal e permanecendo os electrões no metal ao qual comunicam carga negativa. Por sua vez os iões metálicos positivamente carregados conferem à solução uma carga positiva. Assim, o metal e a solução acumulam cargas de sinais contrários pelo que se concebe fàcilmente que exerçam mútuamente importantes acções electrostáticas que retardarão o processo de dissolução.

Mas, por outro lado, os electrões existentes no metal podem reduzir os iões positivos da solução própriamente dita.



$$e + K^{+}.\,mOH_2 \longrightarrow K + mOH_2$$

Por sua vez, o átomo neutro K, libertado sobre o metal, pode dar origem a um novo átomo-ião e um electrão, isto é K^{+}. e.

Vê-se, portanto que a dissolução contínua dum metal não será possível senão quando se produz, ou melhor, se dá uma descarga dos iões positivos não compensados na solução pelos electrões livres do metal, ou a formação de novos iões negativos como o que se passa quando a solução encerra oxigénio.

Assim, ao passar à solução o metal perde um electrão, isto é, sofre uma oxidação enquanto que o ião positivo da solução ao descarregar-se ou diminuindo a sua valência por ganho de electrões, sofre uma redução. Deste modo todo o processo de corrosão pode ser considerado como uma reacção de óxido-redução e as suas condições de realização podem enunciar-se do seguinte modo:

— O potencial da reacção de oxidação do metal e, no caso considerado, o potencial do eléctrodo do metal deve ser mais negativo do que o potencial da reacção de redução conjugada.
— Deve existir uma certa heterogeneidade electroquímica na superfície de separação metal-electrólito.

Esta última condição, ou seja, o grau de heterogeneidade, é avaliada quantitativamente pela diferença dos potenciais de eléctrodo das regiões interessadas. Formam-se assim regiões anódicas e outras catódicas que, se estiverem suficientemente distanciadas, dão lugar à passagem duma corrente eléctrica, que determina o processo de corrosão.

Ordenando as diferenças de potenciais dos diferentes metais determinados em relação a um eléctrodo de referência, obtém-se uma dada série electroquímica.

O Quadro II reune os potenciais de eléctrodo de alguns metais em relação ao eléctrodo normal de hidrogénio e em relação ao eléctrodo de ferro puros, segundo J. R. Daesen.

QUADRO II

Série electroquímica dos metais mais utilizados em revestimentos em relação ao ferro e ao hidrogénio normal

Metal	Em relação ao Hidrogénio normal (Volt)	Em relação ao Ferro (Volt)	
— Extremo não nobre			
Alumínio	— 1,28	— 0,94	Revestimento anódico
Zinco	— 0,76	— 0,43	
Crómio	— 0,50	— 0,16	
Cádmio	— 0,42	— 0,08	
Ferro	— 0,34	0	
Niquel	— 0,23	+ 0,11	Revestimento catódico
Estanho	— 0,19	+ 0,15	
Chumbo	— 0,15	+ 0,19	
Hidrogénio	0	+ 0,34	
Cobre	+ 0,34	+ 0,68	
Prata	+ 0,77	+ 1,10	
Platina	+ 0,86	+ 1,20	
Ouro	+ 1,08	+ 1,42	
— Extremo nobre			

A posição relativa dos diversos elementos está relacionada com as seguintes propriedades:

— Quanto mais negativo for o valor do potencial, maior será a tendência do metal para se ionizar e mais enérgica é a sua acção redutora.
— Um metal com um potencial mais negativo deslocará qualquer dos outros metais menos electronegativos das soluções dos seus sais.
— O ataque pelos ácidos vai decrescendo de

intensidade à medida que se consideram metais mais electropositivos.

— Se se associarem dois metais de modo a formarem os eléctrodos duma pilha é geralmente o que se encontra em primeiro lugar na série que funcionará como ânodo, isto é, que entrará em dissolução.

Como consequência directa desta última propropriedade, um metal pode ser protegido por um outro metal desde que este seja mais electronegativo que ele, por meio duma ligação galvânica entre os dois, visto que, como se dissolve preferencialmente, funcionará como «ânodo sacrificado».

A zincagem do ferro é um caso típico desta protecção: se ocorre uma descontinuidade no revestimento, e na presença dum electrólito, forma-se uma pilha na qual o zinco funciona de ânodo protegendo, portanto, o metal-base.

Pelo contrário, se ocorre uma descontinuidade num revestimento mais nobre que o metal-base será este que funcionará como ânodo, destruindo-se.

Podem, então, considerar-se os revestimentos metálicos divididos em 2 classes:

— Revestimentos de metais electronegativos (convenção europeia) em relação ao metal-base, chamados *revestimentos anódicos.*

— Revestimentos electropositivos também designados por *revestimentos catódicos.*

O Quadro II indica na coluna 3 os elementos e a classe de revestimentos possíveis em relação ao ferro.

Factores de ordem vária tendem a acelerar ou a retardar a velocidade de corrosão electroquímica. Assim, a polarização de um dos eléctrodos, isto é, concentração de electrões no cátodo (polarização catódica) ou de catiões no ânodo (polarização anódica), tende a diminuir a intensidade do ataque electroquímico. Por exemplo, a adsorção de oxigénio pelo revestimento provoca polarização anódica enquanto que o hidrogénio adsorvido pelo cátodo dará lugar a uma polarização catódica.

Oposto a este fenómeno de inibição de ataque devemos considerar outros de acção aceleradora, como a formação de iões complexos estáveis que baixam a concentração de iões na superfície metálica. Por exemplo, o cobre na presença de soda cáustica, e traços de amónia que funciona de complexante, dá origem ao ião complexo $Cu\ (NH_3)_4^{++}$. A presença de iões de grande poder penetrante, como os cloretos, é outro factor de aceleração da velocidade de corrosão.

Viu-se que o revestimento anódico assegura protecção no caso de ocorrer uma descontinuidade. Convém, no entanto, notar que em determinadas condições e meios o metal de revestimento pode mudar de polaridade e tornar-se electropositivo em relação ao metal base. Assim, o zinco pode tornar-se catódico em relação ao ferro em determinadas águas, sendo esta inversão de polaridade geralmente devida à presença de nitratos e bicarbonatos; a temperatura parece ter igualmente, influência no comportamento relativo do sistema ferro-zinco.

A fig. 2, mostra esquemàticamente o comportamento dos dois tipos de revestimentos metálicos a que se faz referência.

II — FACTORES DE PROTECÇÃO

A preferência dada a um determinado revestimento metálico depende, por um lado, do meio ambiente e, por outro, do próprio metal base a revestir e outras vezes, até, do seu valor económico.

Como factores que têm influência directa nessa escolha quanto ao meio ambiente em causa, podem citar-se os seguintes: condições climáticas, humidade, composição química, existência de oxidantes, gases, pH, concentração e natureza de sais dissolvidos, movimentos de circulação, temperatura e correntes eléctricas.

Quanto ao metal base há que ter em atenção, a sua natureza, tensões internas, deformações, estado da superfície e estrutura do metal.

Uma vez escolhido o revestimento metálico após o estudo conveniente das condições que lhe são exigidas, o seu valor protector dependerá, ainda, de dois factores:

— um, directamente depende das qualidades do revestimento e outro, da superfície do metal base.

II. 1 — *Qualidades do revestimento*

Sob o ponto de vista de protecção contra a corrosão a boa eficiência dum revestimento metálico está directamente relacionada com a espessura, porosidade, aderência, uniformidade e características mecânicas da camada que reveste o metal base.

a) — *Espessura* — A espessura dum revestimento metálico é determinada pelo emprego da peça a revestir e a duração pretendida, que é, dum modo geral, directamente proporcional à espessura do revestimento. Este factor deve ser especialmente considerado no caso dos revestimentos anódicos. Na sua apreciação deverá sempre ter-se em conta a *espessura média* — cociente do volume total do metal depositado sobre a superfície da peça a revestir pela área dessa superfície — e a *espessura mínima*, ou seja, a espessura local de menor valor, que, em certas normas toma o nome de *espessura nominal*. A primeira tem especial importância para o fabricante; a segunda tem maior interesse para o utilizador sendo, em geral, o valor que figura nas normas.

Supondo um ataque uniforme, no Quadro III apresentam-se, compilados da bibliografia, alguns valores experimentais da corrosão sofrida por vários metais em diversos ambientes e a partir dos quais se podem estabelecer as espessuras mínimas aconselháveis para cada caso.

QUADRO III

Velocidade linear de corrosão em 0,001 mm por ano

Ambiente	Ferro	Zinco	Chumbo	Cobre	Níquel
Rural	4,0—6,0	1,0—3,4	1,4	1,9	1,1
Urbano	30—70	2,8—6,0	2,0	2,9	2,4
Industrial	40—160	3,8—14,3	3,7	4,0	5,8
Marítimo	60—170	2,4—15,3	1,8	3,8	2,8
Tropical	0,8—73	0,4—1,2	—	—	—

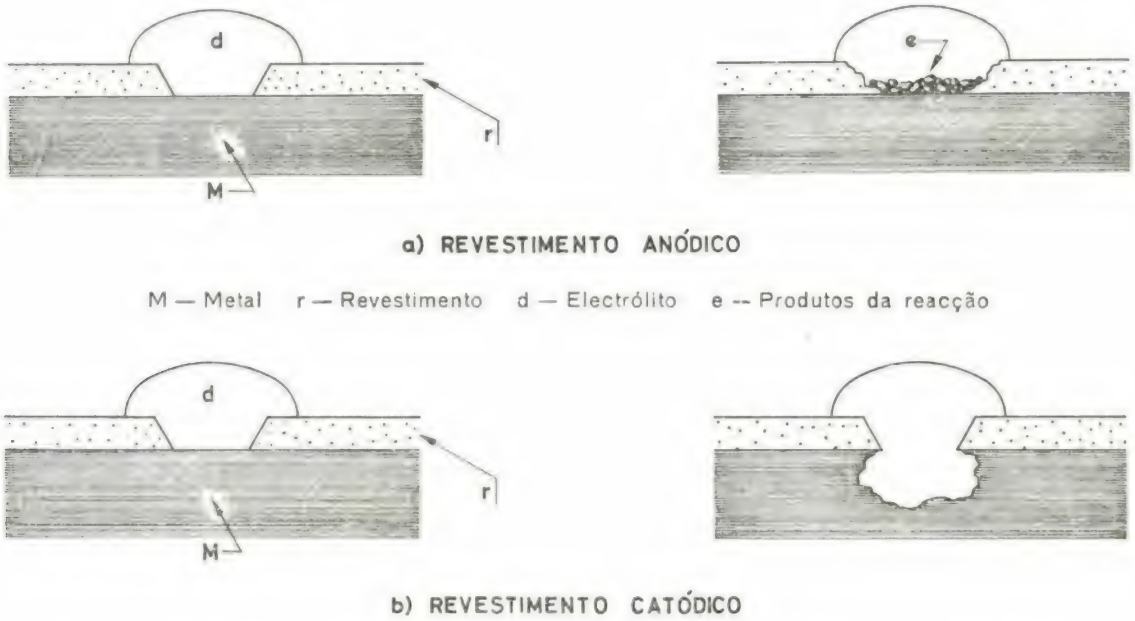


Fig. 2 – Comportamento esquemático dos revestimentos metálicos quando ocorre uma descontinuidade

Tem-se também procurado relacionar a duração do revestimento com a sua espessura por meio de fórmulas. Assim, G. Tolley apresentou, para atmosferas industriais e revestimentos obtidos por projecção e supondo uma oxidação de 5 %, as seguintes fórmulas consoante os metais do revestimento:

zinco, $t = 0{,}84\ p + 0{,}5$

alumínio, $t = 1{,}64\ p + 0{,}9$

cádmio, $t = 0{,}35\ p + 0{,}1$

em que t é a duração em anos e p o peso em g dm^{-2} de revestimento.

A influência do meio ambiente e da natureza do metal sobre a espessura do revestimento metálico é posta em evidência nas figuras 3 e 4 relativas à variação do valor do revestimento de níquel sobre aço, em atmosferas diversas, e do mesmo revestimento sobre aço, latão e bronze.

A espessura para um dado tipo de revestimento metálico é ainda variável com a técnica de aplicação utilizada devido, em grande parte, à tendência para uma maior ou menor porosidade como se verá a seguir.

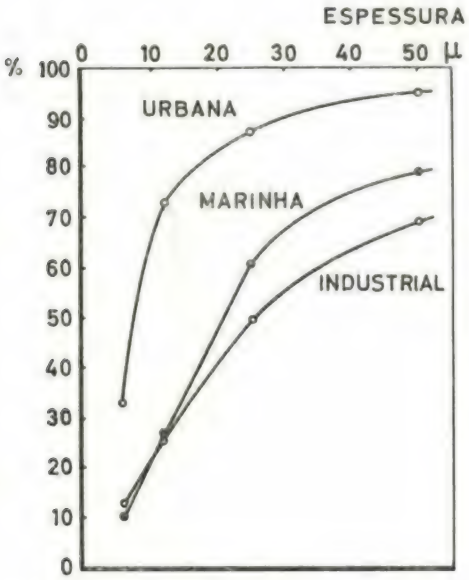


Fig. 3 — Valor protector do revestimento de níquel sobre aço (segundo Uhlig)

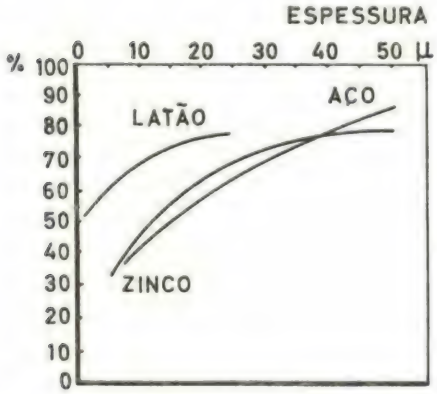


Fig. 4 — Efeito da espessura de niquel sobre metais diversos (segundo Uhlig)

b) — *Porosidade* — Para qualquer revestimento e seja qual for a técnica de obtenção, o seu valor protector depende essencialmente da sua compacidade e porosidade. O metal revestimento deve cobrir totalmente o metal base de modo que o ataque se processe duma forma mais ou menos regular em todo o revestimento.

No caso dos revestimentos catódicos, este aspecto é um ponto importante pois deve evitar-se que um ataque facilitado pela existência de poros possa pôr a descoberto o metal base, menos nobre.

A percentagem de poros existentes depende do estado de superfície do metal base, mas muito principalmente da técnica de aplicação do revestimento.

Assim, na aplicação por projecção, a porosidade é sempre importante impondo-se quase sempre um tratamento posterior para a eliminar. Na deposição electrolítica têm influência considerável as condições de trabalho das quais se destaca a limpeza do banho. A fig. 5 dá exemplo da porosidade dum revestimento de níquel quando obtido em condições óptimas e nas condições correntes.

Como é evidente, a porosidade será também tanto maior quanto mais delgado for o revestimento.

As diferenças de densidade existentes, por exemplo, entre a densidade dum metal vasado e a dum revestimento desse mesmo metal obtido por projecção, são também consequência da existência de porosidade.

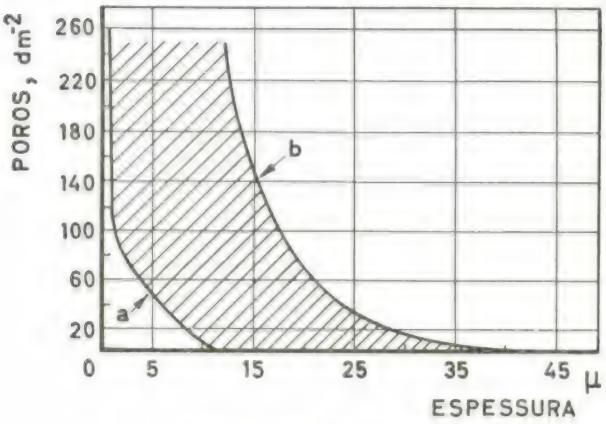
Nos bons revestimentos pode eliminar-se a porosidade por meio de tratamentos posteriores à aplicação do revestimento dos quais se distinguem três processos: térmico por difusão, mecânico por compactação, e o químico por impregnação.

Nos dois primeiros a estrutura primária converte-se noutra secundária com maior densidade e compacidade aumentando a resistência e a aderência da camada protectora.

Casos há, no entanto, em que a porosidade é desejada e aumentada mesmo por tratamento especial como, por exemplo, no cromado duro de peças sujeitas a atrito constante, como os segmentos dos êmbolos e os cilindros; em tais camadas porosas de crómio, a melhor adsorção do óleo torna-as mais aconselháveis para o emprego desejado.

c) — *Aderência* — É evidente que a aderência do revestimento deve ser perfeita pois, caso contrá-

rio, produzir-se-ia uma destruição intensificada da base, iniciando-se o ataque no local mais fraco do revestimento. A consequência imediata seria o arranque de troços da camada protectora.



a) — Condições optimas

b) — Condições correntes

Fig. 5 — Porosidade em revestimentos de níquel (segundo Uhlig)

A causa fundamental duma má aderência reside, em geral, na deficiente preparação da superfície da peça a cobrir. Depende ainda das tensões internas que o metal base apresente, da sua estrutura cristalina e da sua composição química.

A técnica de aplicação condiciona igualmente a aderência, que se pode melhorar pelo controle das condições de electrodeposição, pela activação da superfície a revestir ou, ainda, por meio de um tratamento térmico posterior com o qual o revestimento se difunde parcialmente no metal base, formando uma liga. No caso dos metais macios esta difusão dá-se mesmo à temperatura ambiente.

A formação de ligas produz-se fundamentalmente em todas as técnicas em que o revestimento se aplica a temperatura elevada como os de imersão a quente, conferindo, portanto, uma boa aderência.

No caso dos metais aplicados por projecção a aderência depende da violência de impacto do metal base com o metal projectado e um tratamento de difusão provoca uma aderência maior. Todavia, a deposição electrolítica, em boas condições, dá aderências superiores ao processo de projecção.

d) — *Uniformidade* — Um outro factor de protecção valioso é a uniformidade do revestimento em virtude de serem decisivos para o ataque os locais em que o revestimento é menos espesso.

Nos métodos automáticos, como a imersão a quente, a espessura da camada apresenta, geralmente, boa uniformidade, tornando-se mais difícil consegui-lo nos processos manuais, como a projecção, onde é função da habilidade e experiência do operário.

A regularidade da espessura da camada no processo electrolítico está relacionada com uma série de factores que influem na distribuição da corrente que, por sua vez, irá influir na distribuição do metal depositado. Assim, o facto da corrente seguir sempre os caminhos de menor resistência óhmica, preferindo as partes mais salientes das peças, e a densidade da corrente ser máxima nos pontos mais afastados do ânodo, tem como consequência o aparecimento de diferentes espessuras na camada depositada. Este facto é bem conhecido na cromagem de torneiras.

Vários processos têm sido estudados para obviar a este inconveniente tais como uma posição mais adequada da peça, utilização de anteparos, agitação do banho ou inversão periódica da polaridade do cátodo com o ânodo provocando a dissolução, nas saliências, do metal depositado em excesso.

e) *Características mecânicas* — Além das propriedades já enunciadas devem ainda citar-se as propriedades físicas e mecânicas como a densidade, dureza, resistência à tracção, alongamento, etc., que contribuem também para o valor protector do revestimento ou para as suas condições de utilização.

Para um mesmo metal revestimento, aquelas propriedades variam com a técnica de aplicação e com os tratamentos sofridos posteriormente.

O quadro que segue exemplifica o que se passa com a densidade para um metal projectado, conforme valores encontrados por H. Reminger.

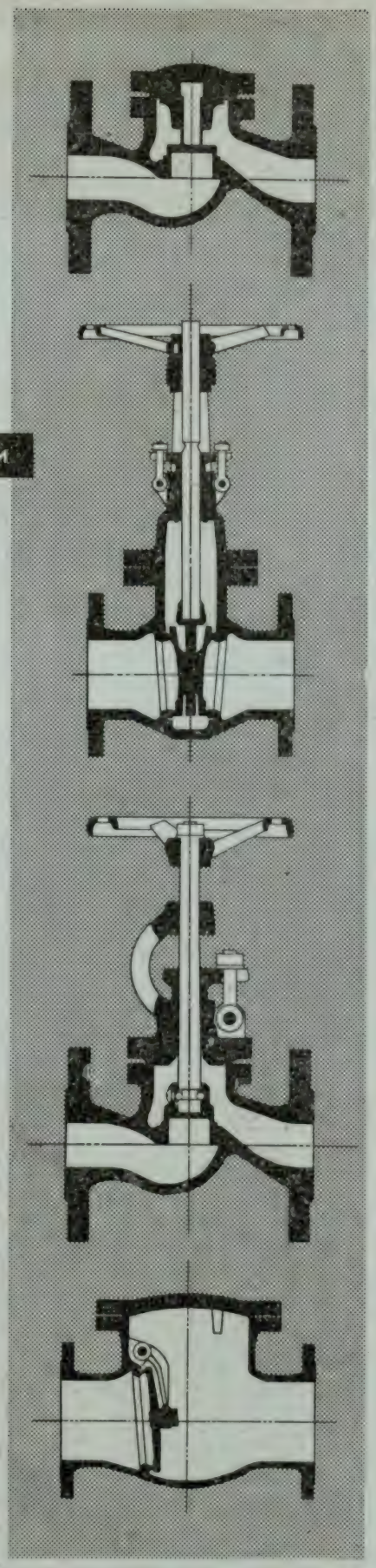
II. 2 — *Superfície do metal base*

Como se referiu o estado da superfície dum metal tem uma influência considerável sobre as qualidades do revestimento e, portanto, sobre a sua duração e valor protector.

Assim, antes da aplicação do revestimento é

válvulas

- passagem
- retenção
- regulação
- cunha



PARA LIQUIDOS, VAPORES E GASES (INCLUINDO NH_3 E SO_2) EM

ferro fundido
ferro fundido com grafite esferoidal
aço vasado
aço inoxidável

DN 10 mm até 600 mm **PN 6 a 40 kg/cm²**

conforme as normas **DIN** e **ASA**

VÁLVULAS DE SEGURANÇA, DE REDUÇÃO, ELECTROMAGNÉTICAS E VÁLVULAS ESPECIAIS

- estudos
- projectos
- orçamentos
- assistência técnica

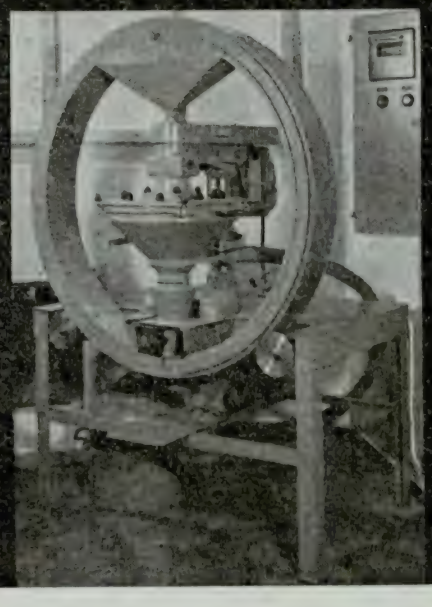
SOCIEDADE PORTUGUESA DE VÁLVULAS, LDA.
RUA DA ACADEMIA DAS CIÊNCIAS, 5 — LISBOA 2
TELEFONE: PPCA 31710—5 LINHAS

Os ensaios de abrasivos: fonte de economias

+GF+

Os abrasivos metálicos de todos os géneros abundam no mercado. Uma prova objectiva destes custosos produtos impõe-se para estabelecer se eles correspondem ao fim visado.

Prospectos detalhados da nova instalação +GF+ de ensaio de abrasivos será enviada sob pedido.



Georges Fischer Sociedade Anónima, Schaffhouse (Suiça)

Telescriptôr: 52915 geofischer schf

Sociedade Comercial ROMAR Lda. Rua da Boavista, 83-1 D Lisboa

GM 1286/5

QUADRO IV

Valores de densidade segundo o estado do metal (19)

Estado do metal	Sn	Zn	Pb	Cu	Al
Deformado mecânicamente	7,5	7,1	11,44	8,83 — 8,94	2,7
Vazado	7,29	6,92	11,36	8,89	2,7
Por projecção :					
Estrutura primária	6,4 — 6,62	5,52 — 6,20	9,61 — 9,80	6,82 — 7,60	2,22 — 2,45
Após tratamento mecânico	6,51 — 7,20	6,12 — 6,98	9,78 — 11,42	7,57 — 8,61	2,51 — 2,68

de principal importância que a superfície da peça seja convenientemente preparada.

Entende-se por *preparação ou tratamento de superfície* o que é dado a uma peça metálica de modo que a área exposta, e que vai ser revestida, seja exclusivamente constituída pelo metal base, isto é, esteja isenta de :

— camadas minerais, como óxidos, sulfuretos, carbonatos e óleos minerais ;
— camadas orgânicas, constituídas habitualmente por gordura, óleos e pinturas ;
— camadas diversas de natureza mineral, tais como poeiras, humidade, areia de fundição, etc.

Essa preparação pode, no caso de se pretenderem superfícies muito cuidadas, incluir três fases :

— remoção de gordura e outras contaminações ;
— eliminação da calamina e produtos de corrosão ;
— obtenção duma superfície polida ou tratada especialmente a fim de assegurar uma boa adesão ou obter determinados aspectos no revestimento desejado.

As técnicas utilizadas podem basear-se em quatro processos distintos : mecânico, químico, electroquímico e térmico.

a) — *Por via mecânica* — Na indústria recorre-se a vários processos mecânicos para tratar a superfície metálica.

Um, inclui as operações de raspagem, picagem e escovagem por meio de escovas de arame, manualmente ou à máquina. É utilizado com vantagem para a remoção da calamina se existem produtos de corrosão em quantidade, podendo obter-se uma superfície razoável para o fim em vista.

Um outro processo utiliza o jacto de abrasivos que tem especial interesse na remoção da calamina e na preparação duma superfície mais ou menos rugosa. Consiste na projecção sob pressão de areia escolhida ou granalha metálica, por exemplo de aço, sobre a superfície a tratar. No entanto esta técnica, embora eficiente, tem sob o ponto de vista de corrosão os seguintes inconvenientes :

— A limpeza por jacto de areia, por via húmida, para evitar a silicose, tem o grave inconveniente de promover a oxidação da superfície por exigir uma secagem.
— A projecção de granalha metálica pode provocar diferenças de potencial na superfície tratada.
— As rugosidades formadas podem dar lugar a pilhas de Evans.

Qualquer das duas técnicas citadas não deve também ser utilizada para tratamento de superfície de metais macios como o alumínio, zinco e chumbo.

Uma terceira técnica, com bastante interesse para as aplicações dos revestimentos metálicos é a do desbaste e polimento mecânico a vários graus, da superfície do metal base, por meio de rodas de polimento, discos ou cintas utilizando diversos abrasivos como o carborundo, alumina, coríndon, etc.

Por meio do desbaste eliminam-se os resíduos de calamina e outros depósitos ; pelo polimento obtém-se uma superfície lisa e uniforme de especial interesse na electrodeposição.

b) — *Por via química* — Este método consiste no emprego de produtos químicos que vão actuar sobre as camadas existentes sobre o metal base. Toma, em geral, o nome de decapagem e pode efectuar-se de acordo com as técnicas seguintes:

— por imersão, mergulhando as peças num reservatório contendo uma solução decapante a uma determinada temperatura, durante um certo tempo, até que os óleos ou óxidos sejam removidos. O processo permite controle mas exige muita mão-de-obra sobretudo com pequenas peças;
— por projecção, em que as peças se deslocam num túnel no interior do qual são molhadas por jactos de reagente;
— com pasta, técnica mais recente e que é utilizada com peças de grandes dimensões. Consiste na aplicação de uma pasta formada pelos reagentes decapantes.

Na eliminação de óleos e pinturas podem ser ser usados solventes orgânicos como benzeno, tolueno, xileno, tricloroetileno, tetracloroetano, clorobenzeno, ciclohexanol, etc. Todavia, dada a inflamabilidade da maior parte e o elevado custo, são, sempre que possível, substituídos por soluções alcalinas de pH > 12, de compostos de sódio diversos, como soda cáustica, carbonatos, fosfatos, etc.

No caso dos óleos minerais a sua reacção é facilitada sob a forma de emulsão; habitualmente juntam-se fosfatos e silicatos que aumentam o poder dispersante, assim como sulfonatos orgânicos ou certos elementos tensioactivos para melhorar o poder emulsionante.

No tratamento de metais macios, como o alumínio, o zinco e o estanho deve usar-se carbonato de sódio ou fosfato trisódico com pequenas quantidades de silicatos a fim de evitar uma acção nefasta dos álcalis.

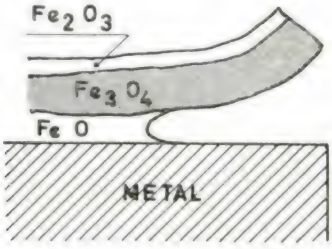
Na eliminação de óxidos utilizam-se ácidos que os dissolvem mas que podem prejudicar o metal ou atacando-o, o que se procura eliminar pelo uso de inibidores, ou conferindo-lhe fragilidade devido à adsorção de hidrogénio, tornando-se necessário um tratamento térmico adequado posterior.

Podem, ainda, utilizar-se tratamentos especiais na preparação das superfícies metálicas como a fosfatação, a imersão em soluções de ácido fluorídrico para a remoção de areias de fundição, etc.

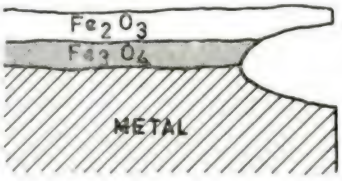
Um caso importante de decapagem é o do tratamento da superfície dos aços em que os ácidos mais usados são o clorídrico, sulfúrico, fosfórico e oxálico, empregando-se como inibidores mais correntes os de origem orgânica como mercaptans, aminas, tiureia, feniltiureia, aldeídos e amidas, consoante o ácido utilizado.

A principal finalidade desse tratamento é a eliminação da camada de óxido negro aderente sobre os aços recozidos ou laminados a quente. Esta camada é um conjunto complexo de filmes de óxidos de ferro sobrepostos, de que a fig. 6 dá um esquema. Dos três óxidos constituintes, óxido férrico, óxido salino de ferro e óxido ferroso apenas o último é fàcilmente solúvel nos ácidos, sendo o que se encontra junto à superfície do metal.

Quando se mergulha a peça no ácido, este penetra nas fissuras microscópicas da calamina — formadas durante as variações térmicas em virtude da diferença de coeficiente de dilatação do ferro e da camada — e ataca o óxido ferroso provocando a queda mecânica da camada dos outros óxidos. Por outro lado, o óxido ao reagir com o



a) — CONSTITUIÇÃO OBTIDA A TEMPERATURA MODERADA



b) - CONSTITUIÇÃO OBTIDA A QUENTE

Fig. 6 — Camada de calamina

ferro liberta hidrogénio sob a forma atómica o qual se difunde no ferro voltando à interface metal-óxido onde passa à forma molecular, criando elevadas pressões que deslocam a calamina, fig. 7.

A difusão do hidrogénio nos aços pode ter graves inconvenientes se o aço utilizado contiver, por exemplo, inclusões de sulfureto de ferro, podendo libertar-se ácido sulfídrico, mesmo a frio, devido à enérgica acção redutora do hidrogénio atómico. Edwards, em Inglaterra, pôs em evidência a concentração de moléculas de hidrogénio, junto de inclusões de óxidos, explicando assim, a formação de bolhas de gás geradoras das bem conhecidas bolhas de decapagem.

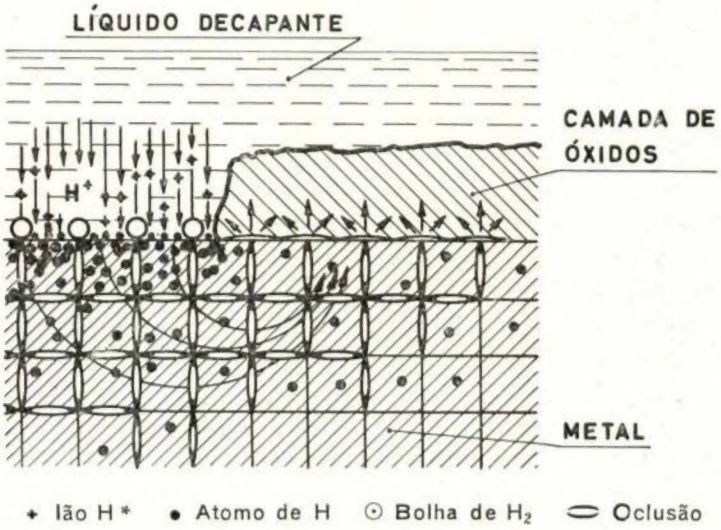


Fig. 7 — Esquema do processo de penetração do hidrogénio no ferro durante a decapagem (segundo Zappfe)

Assim, para o caso de emprego do ácido sulfúrico dão-se esquemàticamente as seguintes reacções:

$$SO_4\,H_2 + 0\,Fe \longrightarrow SO_4\,Fe + OH_2$$
$$SO_4\,H_2 + \quad Fe \longrightarrow SO_4\,Fe + {}_2H$$
$${}_2H \longrightarrow H_2$$

A decapagem, é então, como se nota, sempre acompanhada de três fenómenos físico-químicos:

- difusão do hidrogénio atómico na espessura do aço;
- separação física da calamina sob o efeito da pressão das moléculas de hidrogénio formadas na interface metal-óxido;
- dissolução do óxido e formação química dum sal de ferro dissolvido na solução de decapagem.

A formação do sal de ferro condiciona, por seu lado, a marcha da decapagem industrial não convindo que a quantidade existente vá além dum certo valor para que a solução de decapagem possa continuar a ser utilizada.

Também o hidrogénio molecular existente no interior do metal pode dar lugar a tensões internas que provocam a fissuração do material É bem conhecida a fragilização pelo hidrogénio que pode, aliás ser evitada ou, pelo menos bastante atenuada, por meio de posterior tratamento térmico adequado.

c) — *Por via electroquímica* — O processo de tratamento por via electroquímica é, geralmente, aplicável a pequenas peças que funcionam de eléctrodo. A libertação de hidrogénio (ou oxigénio) conforme a peça funciona de cátodo ou de ânodo, e o simultâneo ataque químico provocam a decapagem da superfície exposta.

A decapagem catódica é pouco usada porque, exigindo o emprego de ácidos, provoca a fragilização pelo hidrogénio libertado no cátodo.

O tratamento electroquímico é, principalmente, usado para polimentos e para remover antigos revestimentos electrolíticos.

d) *Por via térmica* — Neste processo de tratamento usa-se um maçarico oxídrico cuja chama se faz passar pela superfície. Uma grande vantagem deste processo é o de se ficarem com as peças isentas de água pois a existência deste líquido entre a peça e o revestimento constitui sempre um perigo para a protecção.

III — TÉCNICAS DE APLICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Sendo a descrição de todos os métodos de aplicação de revestimentos metálicos demasiado extensa para o âmbito do presente trabalho, limitar-se-á a sua descrição aos fundamentos dos processos de uso mais generalizado. Entre estes incluem-se os de imersão, deposição electrolítica e projecção.

III.1 — *Imersão*

No processo de imersão o revestimento forma-se ou por reacção de permuta com o metal-base ou por aderência do metal fundido com formação duma liga como camada intermédia, mais ou menos pronunciada. Entre os vários banhos que se podem utilizar como soluções aquosas de sais metálicos, banhos de sais fundidos, considerar-se-á aqui apenas o mais importante, isto é, o de metais fundidos.

Este último processo é um dos mais antigos para obtenção de revestimentos metálicos protectores em particular, para o ferro, utilizando o zinco, o estanho, o chumbo, ligas de dois metais e, mais recentemente, o alumínio.

Uma das maiores vantagens deste processo é a elevada aderência do revestimento assim obtido a qual é devida à possibilidade de formação de ligas com o metal-base, dando uma solução sólida, um eutéctico ou um composto intermetálico. Estes últimos devem sempre ser evitados por serem muito duros e frágeis e, portanto, comprometerem as características mecânicas do revestimento, podendo em certa medida ser evitados pela adição, no banho, de outros elementos como por exemplo, o alumínio para a zincagem.

A espessura da camada de liga formada depende da temperatura, duração e qualidade do banho sendo muito fina no revestimento de estanho e de espessura relativamente considerável, no caso do zinco.

Podem, portanto, considerar-se no metal revestido, três zonas a partir do exterior: camada de metal puro, camada de transição e metal base. Das características destas zonas e das interfaces entre elas depende a qualidade do revestimento.

Uma outra influência importante no bom resultado deste processo é o estado do metal. Assim, para o caso dos produtos ferrosos são especialmente prejudiciais a grafite e o enxofre, podendo proceder-se a uma descarburação e desulfuração da superfície por meio de técnicas especiais como da zincagem pelo processo Sendzimir. O aço macio parece ser o que oferece melhores características.

Quanto ao banho de metal fundido, pròpriamente dito, deve também satisfazer a determinadas exigências particulares. No caso do zinco, impurezas como a existência de chumbo (0,75 a 1,25 %) e cádmio (0,1 a 0,3 %) são favoráveis à resistência à corrosão do revestimento enquanto que o ferro contido em qualquer proporção é prejudicial. As adições de alumínio, estanho e antimónio afectam as estruturas cristalinas da camada de transição notando-se que o alumínio, por exemplo, melhora o aspecto final do revestimento.

Por meio de técnicas convenientes pode controlar-se a espessura total do revestimento pretendido.

III. 2 — *Deposição electrolítica*

Este processo consiste em realizar uma electrólise em que, geralmente, a superfície a proteger é o cátodo e o electrólito contém um sal do metal protector.

Os ânodos podem ser solúveis ou insolúveis; no primeiro caso, utiliza-se um ânodo de metal de que se pretende o revestimento e ao qual se exige uma elevada pureza; como ânodos insolúveis pode usar-se a grafite.

Como electrólitos empregam-se quase só soluções aquosas o que limita o número de metais que se podem depositar por este processo.

Os banhos de sais fundidos ou de soluções não aquosas são pouco satisfatórios sob o ponto de vista económico justificando-se o seu emprego apenas em casos excepcionais.

Como manancial de corrente externa podem

REFRACTÁRIOS

FUNDIDO LAFARGE

SECAR 520

AGUIAR & MELLO, LIMITADA

PRAÇA DO MUNICÍPIO, 13, 1.º — LISBOA

REFRACTÁRIOS

Na convicção de que o assunto interessará V. Exas., é com prazer que vimos referir-nos a dois produtos que representam a solução da grande maioria dos problemas da resistência dos materiais a altas temperaturas.

Com efeito, a utilização do cimento «FUNDIDO LAFARGE» e do «SECAR 250» permite o fabrico de betões refractários com capacidade de resistência a temperaturas que podem elevar-se, respectivamente, a 1.200 e 1.800° C.

A esta propriedade, que por si só torna o cimento «FUNDIDO LAFARGE» e o «SECAR 250» materiais por excelência para o fim em vista, há a acrescentar que um e outro proporcionam também elevadas resistências mecânicas e, pela sua natureza, permitem o fabrico de peças das mais variadas dimensões e formas.

Não enviamos a V. Exas. mais documentação sobre o assunto, pois muito convém que cada caso seja particularmente estudado.

Nestes termos, pomo-nos à inteira disposição de V. Exas. para lhes prestarmos, através dos nossos Serviços Técnicos, todos os esclarecimentos de que careçam.